

KARIN GRAF

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS Nb/Al POR PTA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Ana Sofia C.M. D'Oliveira, Ph.D.

Curitiba

Ano – 2009

**Dedico este trabalho ao meu
marido Aguinaldo, minha filha
Christine, meus pais Inge e
Robin.**

AGRADECIMENTOS

À Deus por mais esta conquista.

À orientadora, Prof^a Ana Sofia C.M.D'Oliveira, pela dedicação, pelos ensinamentos, pelo empenho, pela paciência, pela orientação e pela amizade.

Ao meu marido Aguinaldo, pelo suporte, compreensão, carinho, companheirismo, e por me incentivar sempre.

À minha mãe, Inge, por tudo que me ensinou e acima de tudo por sempre acreditar em mim.

À amiga Danielle Bond, por sua ajuda e incentivo constantes, sempre com muita dedicação e presteza.

Ao apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, com recursos financeiros disponibilizados através do PRH-24.

Ao apoio da Universidade Federal do Paraná, em especial à equipe do laboratório de Engenharia de Superfícies.

Ao amigo Sérgio Medeiros (Bosh Ltda. Curitiba) pela disponibilidade em ajudar sempre.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

(Fernando Pessoa)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1	
Introdução	01
2.1 Objetivos	05
2.1 Objetivos específicos	06
CAPÍTULO 2	
Revisão Bibliográfica	07
2.1 Introdução	07
2.2 Metais Refratários	08
2.3. Compostos Intermetálicos	10
2.3.1. Sistema Nb-Al	13
2.3.1. Sistema Fe-Al	16
2.4. Diagrama Ternário Fe/Nb/Al	19
2.5. Processo de deposição Plasma por Arco Transferido (PTA)	23
2.6. Solidificação	29
2.7. Estabilidade Térmica	33
CAPÍTULO 3	
Materiais e Métodos	38
3.1 Processamento	39
3.2 Caracterização dos revestimentos	42
3.3 Análise da estabilidade térmica	45
CAPÍTULO 4	
Resultados e Discussões	47
4.1 Desenvolvimento da liga “ <i>in situ</i> ”	47

4.2 Influência dos elementos Fe e C nas características dos revestimentos	61
4.3 Efeito do teor de Al nos revestimentos	74
4.4 Estabilidade a altas temperaturas	92
4.5 Diagrama Nb Fe Al	105
CAPÍTULO 5	
Conclusões	108
CAPÍTULO 6	
Recomendações para trabalhos futuros	109
CAPÍTULO 7	
Agradecimentos	109
CAPÍTULO 8	
Referências bibliográficas	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Comparação de algumas propriedades físicas do Nióbio e do Ferro.	09
Tabela 3.1	Composição química dos substratos de aço carbono ABNT1020 e ABNT1045.	41
Tabela 4.1	Entalpias de formação dos intermetálicos puros Nb ₃ Al (A15), Nb ₂ Al (s) e NbAl ₃ (DO ₂₂), segundo diversos autores.	56
Tabela 4.2	Energias de ligação dos revestimentos processados a partir da deposição da mistura de pós Nb+40%wtAl e da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.	60
Tabela 4.3	Medidas do reforço e da largura dos depósitos realizados a partir de misturas de pós de diferentes teores de Al.	79
Tabela 4.4	Valores médios de dureza acompanhados da diluição para os revestimentos processados a partir de misturas de pós de diferentes teores de Al.	81
Tabela 4.5	Energias de ligação dos revestimentos processados a partir da deposição da mistura de pós Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl.	91
Tabela 4.6	Médias dos valores de microdureza HV0,5 para o revestimento processado a partir da mistura e para o revestimento processado a partir da liga fundida e triturada de composição química Nb40%wtAl.	94
Tabela 4.7	Médias das espessuras em µm para o revestimento processado a partir da mistura e para o revestimento processado a partir da liga fundida e triturada de composição química Nb40%wtAl.	97
Tabela 4.8	Médias dos valores de microdureza Vickers para cada condição, como depositado, exposto à temperatura de 600°C e exposto à temperatura de 800°C, para o revestimento processado a partir da mistura Nb20%wtAl.	100
Tabela 4.9	Médias das espessuras em µm para cada condição, como depositado, exposto à temperatura de 600°C e	101

exposto à temperatura de 800°C, para o revestimento processado a partir das misturas contendo Nb20%wtAl, Nb40%wtAl e Nb60%wtAl.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema mostrando a energia livre de Gibbs de formação de compostos intermetálicos para um sistema binário.	10
Figura 2.2	Estruturas cristalinas ordenadas de longo alcance (a) A15 do intermetálico Nb_3Al , (b) DO_{22} do intermetálico $NbAl_3$ e a estrutura (c) B2, dos intermetálicos $FeAl$ e Fe_3Al .	12
Figura 2.3	Diagrama de fases Nb-Al.	14
Figura 2.4	Diagrama de fases NbAl propondo uma reação eutetóide.	15
Figura 2.5	Diagrama de fases FeAl.	17
Figura 2.6	Diagrama de fases FeNbAl proposto por Raman.	20
Figura 2.7	Diagrama de fases FeNbAl proposto por Burnashova.	21
Figura 2.8	Diagrama de fases FeNbAl proposto por Raghavan.	22
Figura 2.9	Diagrama de fases FeNbAl proposto por Bejarano et.al.	23
Figura 2.10	Esquema mostrando a constrição do arco na ponta da tocha do PTA.	26
Figura 2.11	Esquema do processo de plasma com arco transferido (PTA).	27
Figura 2.12	Energia livre por unidade de volume (Gv) em função da temperatura, para metal puro.	28
Figura 2.13	Composição química do sólido (C_S) e do líquido (C_L) para uma liga de composição química C_O à temperatura T_2 .	30
Figura 2.14	Perfil de distribuição do soluto durante o deslocamento da interface plana de solidificação.	31
Figura 2.15	Esquema mostrando o tipo do crescimento determinado pelo gradiente térmico.	32
Figura 2.16	Esquema mostrando o espaçamento interdendrítico	33
Figura 2.17	(a) Estrutura cristalina perfeita; (b) Átomo em SSS cuja dimensão é maior que dos átomos solventes, (c) Átomo em SSS cuja dimensão é menor que dos átomos	36

solventes (d) SSI devido à presença de um átomo soluto em uma posição diferente das ocupadas normalmente pelos átomos de solvente.

Figura 2.18	(a) matriz γ endurecida por solução sólida (átomos de soluto dispersos na matriz; (b) matriz γ endurecida por precipitação de segunda fase (átomos de soluto organizados em uma segunda fase); (c) matriz γ endurecida por intermetálico (átomos de soluto tomam posições fixas na rede do precipitado – estrutura ordenada).	37
Figura 2.19	Precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada.	37
Figura 3.1	Equipamento de Plasma por Arco Transferido, modelo 300M Stellite, instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.	40
Figura 3.2	Esquema ilustrativo da posição das identações dos ensaios de dureza HRc.	42
Figura 3.3	Esquema da configuração de medição de largura e altura dos depósitos.	43
Figura 3.4	Áreas utilizadas para o cálculo da diluição.	43
Figura 3.5	Esquema ilustrativo do local onde foram retiradas amostras para realização dos ensaios de microdureza e análise de microestrutura.	44
Figura 3.6	Amostras “A” e “B” mostrando as superfícies onde foram realizados os ensaios de microdureza e a análise de microestrutura, respectivamente.	44
Figura 3.7	Esquema mostrando a posição de onde foram retiradas as amostras “A” e “B” para a realização do tratamento térmico.	46
Figura 4.1	Micrografias dos pós a serem depositados: (a) mistura de pós elementares de Nb e Al e (b) liga fundida e triturada de mesma composição química, Nb40%wtAl.	47
Figura 4.2	Resultado do ensaio de difração por raio-X comprovando a diferente natureza dos pós a serem depositados: (a) mistura de pós elementares, formada por partículas de Nb e Al e (b) liga fundida e triturada, formada pelos	48

intermetálicos NbAl_3 e Nb_2Al .

Figura 4.3	Cordões de mesma composição química sobre substrato de aço carbono ABNT1020 para o revestimento (a) obtido pela deposição da mistura dos pós e (b) da liga fundida e triturada.	49
Figura 4.4	Dureza Rockwell C dos depósitos obtidos pelo processamento da mistura de pós e da liga fundida e triturada de mesma composição química.	50
Figura 4.5	Esquema mostrando a geometria dos cordões depositados a partir (a) da mistura de pós e (b) da liga fundida e triturada de mesma composição química.	50
Figura 4.6	Diluição dos depósitos processados a partir da mistura de pós e da liga fundida e triturada de mesma composição química.	51
Figura 4.7	Perfis de microdureza Vickers (HV0,5) dos depósitos processados a partir da mistura de pós e da liga fundida e triturada de mesma composição química, Nb40%wtAl.	52
Figura 4.8	Macroestrutura mostrando a região de maior dureza junto à superfície externa do revestimento obtido pelo processamento da liga fundida e triturada.	53
Figura 4.9	Identificação das fases obtidas por difração de raio-X para o revestimento obtido a partir da deposição da mistura de pós e da liga fundida e triturada.	54
Figura 4.10	Microestruturas mostrando uma visão geral e detalhada da seção transversal do revestimento processado a partir da mistura de pós (a), associado ao resultado da análise semi-quantitativa de composição química por EDS (b).	56
Figura 4.11	Microestruturas mostrando uma visão geral e detalhada da seção transversal do revestimento processado a partir da liga fundida e triturada (a), associado ao resultado da análise semi-quantitativa de composição química por EDS (b).	57
Figura 4.12	Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb do revestimento processado a partir da mistura de pós Nb+40%wtAl.	59

Figura 4.13	Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb do revestimento processado a partir da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.	59
Figura 4.14	Micrografia da mistura 60%wtFe e 40%wt liga fundida (Nb40%wtAl)	62
Figura 4.15	Cordões obtidos pela combinação dos valores de intensidade de corrente de deposição (100 e 120A) e composição química do substrato (ABNT1020 e ABNT1045)	63
Figura 4.16	Média dos valores de dureza para a intensidade de corrente de deposição de 100 A sobre os substratos ABNT1020 e ABNT1045	63
Figura 4.17	Média dos valores de dureza para a intensidade de corrente de deposição de 120 A sobre os substratos ABNT1020 e ABNT1045	64
Figura 4.18	Esquema mostrando a geometria dos cordões obtidos pela combinação dos valores de intensidade de corrente de deposição e composição química do substrato para (a) 100A sobre ABNT1020, (b) 100A sobre ABNT1045, (c) 120A sobre ABNT1020, (d) 120A sobre ABNT1045.	65
Figura 4.19	Valores de diluição de cada cordão para as diferentes combinações de intensidade de corrente de deposição (100 e 120A) e composição química do substrato (ABNT1020 e ABNT1045)	66
Figura 4.20	Valores medidos de microdureza para os revestimentos obtidos com intensidade de corrente 100 e 120A, em combinação com ambos os substratos, ABNT1020 e ABNT1045.	68
Figura 4.21	Resultados dos ensaios de raio-X para os revestimentos obtidos com intensidade de corrente 100 e 120A, em combinação com ambos os substratos, ABNT1020 e ABNT1045.	69
Figura 4.22	Microestruturas e o resultado semi-quantitativo de composição química por EDS para os revestimentos obtidos utilizando-se intensidade de corrente 100A sobre os substratos (a) ABNT 1020 e (b)ABNT 1045.	70
Figura 4.23	Microestruturas e o resultado semi-quantitativo de	72

composição química por EDS para os revestimentos obtidos utilizando-se intensidade de corrente 120A sobre os substratos (a) ABNT 1020 e (b) ABNT 1045.

Figura 4.24	Cordões obtidos pela variação do teor de Al, em peso, sobre substratos de aço carbono ABNT1020.	76
Figura 4.25	Valores de dureza HRC medidos de acordo com a variação dos teores de Al.	76
Figura 4.26	Visão geral e detalhada do revestimento, onde ocorreu falta de fusão, obtido a partir da deposição da mistura Nb+20%wtAl.	77
Figura 4.27	Análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para as diferentes regiões do revestimento Nb+20%Al, junto à linha de fusão.	78
Figura 4.28	Esquema mostrando a geometria dos cordões obtidos com teores de (a) 20%wtAl, (b) 40%wtAl e (c) 60%wtAl.	78
Figura 4.29	Diluição dos depósitos de acordo com a variação dos teores Nb/Al.	79
Figura 4.30	Perfis de microdureza Vickers obtidos para os revestimentos Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl.	80
Figura 4.31	Difração de raio-X do revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl.	81
Figura 4.32	Microestruturas mostrando uma visão geral e em detalhe, acompanhada da análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para o revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl.	83
Figura 4.33	Difração de raio-X do revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl.	84
Figura 4.34	Microestruturas mostrando uma visão geral e em detalhe acompanhada da análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para o revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl.	86
Figura 4.35	Difração de raio-X do revestimento processado com a mistura Nb+60%wtAl.	87
Figura 4.36	Microestruturas mostrando uma visão geral e em detalhe	88

acompanhada da respectiva análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para o revestimento processado com a mistura Nb60%wtAl.

Figura 4.37	Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb processado a partir da mistura de pós Nb+20%wtAl.	90
Figura 4.38	Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb processado a partir da mistura de pós Nb+40%wtAl.	90
Figura 4.39	Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb processado a partir da mistura de pós Nb+60%wtAl.	91
Figura 4.40	Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h para o revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl.	93
Figura 4.41	Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com a liga fundida e triturada Nb40%wtAl.	93
Figura 4.42	Microestrutura da amostra (a) como depositada, e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados com a mistura de pós Nb+40%wtAl e os resultados de análise semi-quantitativa de composição química por EDS.	95
Figura 4.43	Microestrutura da amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados com a liga fundida e triturada Nb40%wtAl e os resultados de análise semi-quantitativa de composição química por EDS.	96
Figura 4.44	Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h para os revestimentos processados com a mistura Nb+20%wtAl.	98
Figura 4.45	Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h para o revestimento processado	99

com a mistura Nb+40%wtAl.

- | | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 4.46 | Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados com a mistura Nb+60%wtAl. | 99 |
| Figura 4.47 | Microestrutura para a amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl e as análises semi-quantitativas de composição química por EDS. | 102 |
| Figura 4.48 | Microestrutura para a amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com Nb+40%wtAl e as análises semi-quantitativas de composição química por EDS. | 103 |
| Figura 4.49 | Microestrutura para a amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com Nb60+wtAl e as análises semi-quantitativas de composição química por EDS. | 104 |
| Figura 4.50 | Diagrama ternário NbFeAl, à temperatura ambiente, considerando as fases formadas antes e após a exposição às temperaturas de 600°C e 800°C, para todos os revestimentos. | 106 |

LISTA DE SÍMBOLOS

CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
SSS	Solução sólida substitucional
G_A	Energia livre de Gibbs do composto A
G_B	Energia livre de Gibbs do composto B
ΔG_{mix}	Variação da energia livre de Gibbs da mistura
T	Temperatura (K)
T_s	Temperatura de solidificação (K)
G_v	Energia livre por unidade de volume
C_L	Composição química da fase líquida (%)
C_s	Composição química da fase sólida (%)
C_o	Composição química da liga (%)
T_l	Temperatura <i>liquidus</i> (K)
G	Gradiente real de temperatura (K)
d	Distância da interface sólido/líquido
S/L	Interface sólido/líquido
D	Taxa de difusão (s^{-1})
Q	Energia de ativação da reação em Joule por Kilomol (J/kmol)
R_o	Constante universal (8314J/kmolK)
A	Constante da reação
I	Intensidade de corrente (A)

RESUMO

A necessidade da Indústria de transformação por equipamentos capazes de operar em ambientes cada vez mais agressivos vem exigindo uma melhor performance dos materiais utilizados em sua fabricação. Quando este ambiente está associado a altas temperaturas, como na Indústria Petroquímica, a exigência é ainda maior. A produção de componentes maciços, além de muitas vezes ser mais onerosa, com frequência não atende simultaneamente às exigências estruturais e superficiais. Para atender a estas demandas, opta-se pela produção de componentes revestidos. A escolha correta do processo de deposição bem como do material a ser depositado são decisivos nas características finais dos revestimentos. A técnica de produção de revestimentos por Plasma por Arco Transferido (PTA) é reconhecida por produzir revestimentos de alta qualidade, densos e homogêneos, devido a características inerentes ao processo, como baixa diluição e distorção, excelente união metalúrgica, e grande flexibilidade devido à natureza particulada do material de adição. Esta flexibilidade permite uma gama enorme na escolha da composição química do revestimento. Os compostos intermetálicos, bem como materiais reforçados por estes compostos vêm atraindo a atenção por apresentarem alta resistência mecânica à temperatura ambiente e, principalmente, por manter estas características inalteradas quando em presença de altas temperaturas. O sistema Nb-Al apresenta alguns compostos intermetálicos de grande interesse devido a sua elevada dureza e estabilidade térmica. O presente trabalho pretende desenvolver revestimentos soldados, de alta resistência e estabilidade térmica, através da deposição da mistura de pós elementares de Nb e Al pelo processo de soldagem PTA. O objetivo é produzir revestimentos constituídos pelos compostos intermetálicos Nb_3Al e $NbAl_3$, ou reforçados por estes. Parte-se da premissa que os pós elementares, quando fundidos, irão chegar na poça de fusão e se misturar, formando uma liga metálica, mesmo com a grande diferença de densidade entre os elementos Nb e Al. Demonstrou-se que é possível desenvolver aluminetos “in situ” pela deposição de misturas dos pós de Nb e Al. Os revestimentos apresentaram características

semelhantes àqueles processados a partir da liga fundida e triturada. A reação exotérmica associada à formação de compostos intermetálicos tem como consequência elevadas diluições, porém, não foi identificada uma relação direta entre a diluição e a dureza dos revestimentos. A exposição a 600 e 800°C resultou em pequenas alterações, sugerindo que os revestimentos são estáveis a estas temperaturas. As características dos revestimentos Nb-Al são determinadas pelas fases desenvolvidas e sua distribuição.

Palavras-chave: PTA, revestimentos, NbAl, intermetálicos, microestrutura

ABSTRACT

Transformation industry needs for equipments withstanding even more aggressive environments have been imposing a better performance of materials. When high temperature is involved, as in Petrochemical plants, requirements are even more demanding. Besides more expensive, frequently bulky components does not meet structural and surface demands. Coated components are a very good alternative to attend these requirements. The correct selection of deposition technique, as well as the material to be deposited, are decisive factors on final characteristics of coatings. Plasma Transferred Arc (PTA) technique is recognized for producing quality coatings, dense, presenting low dilution and distortion, excellent metallurgical bond, and high flexibility due to the particulate nature of the feeding material. This flexibility enables to produce a wide range of chemical composition coatings. Intermetallics compounds, as well as intermetallic reinforced materials are attractive due to their high mechanical resistance at room and high temperatures. Nb-Al system presents intermetallics compounds of great interest due to their high resistance and thermal stability. This work intends to develop welded coatings, presenting high resistance and thermal stability, processed by PTA technique, by the depositing mixtures of Nb and Al powders. It is aimed to produce coatings formed by the intermetallics Nb_3Al and NbAl_3 , or reinforced by them. Considering that Nb and Al powders will reach the melting pool and mix forming an homogeneous liquid, despite the difference between their densities. This study showed that “in situ” aluminides development occurred during the deposition of mixtures of Nb and Al powders. Coatings exhibited similar features to the ones processed with a cast and grinded Nb-Al alloy. The exothermic reaction associated with the formation of the aluminide phase lead to very high dilutions but, no direct relationship between dilution and hardness was identified. High temperature exposure at 600 and 800°C resulted on minor changes suggesting that coatings exhibit a stable behavior. Features of Nb-Al processed coatings were determined by developed phases and their distribution.

Key-words: PTA, coatings, NbAl, intermetallics, microstructure

1. Introdução

Ao atingir a auto-suficiência na capacidade de exploração, produção e refino do petróleo, em 2006, a Petrobrás tem metas ambiciosas para o futuro. A empresa pretende ser, no ano de 2020, uma das cinco maiores empresas integradas no ramo de energia no mundo, bem como ser referência mundial em tecnologias para o crescimento sustentável em suas áreas de atuação. As metas para 2012 pretendem diminuir o custo de extração e refino, que são relativamente altos em relação ao custo internacional. O objetivo é aumentar a participação no mercado global de 31% (2006) para 41% (2012) e no mercado automotivo de 24% (2006) para 36% (2012). O investimento em tecnologia é fundamental para atingir tais objetivos (PETROBRAS, 2008).

Na Indústria do Petróleo, os parâmetros de processo durante o beneficiamento são diretamente influenciados pelas características físico-químicas do produto da extração, o óleo cru, composto orgânico formado por uma mistura de cadeias de hidrocarbonetos com diferentes comprimentos. Este óleo não tem nenhuma aplicação direta, sendo necessário primeiro realizar seu fracionamento, através de um processo de refino ou destilação fracionada, para a utilização de seus derivados. Os processos freqüentemente encontrados nas refinarias de petróleo são: destilação, “cracking” ou craqueamento, polimerização, alquilação, dessulfurização, dessalinização, desidratação e hidrogenação. Nos processos de craqueamento a utilização de temperaturas relativamente altas é essencial, pois o material bruto precisa receber muita energia para que as longas cadeias de Carbono sejam quebradas e as frações mais leves, de cadeias menores, sejam obtidas.

A necessidade de processar óleos cada vez mais pesados (que apresentam cadeias de hidrocarbonetos mais longas), como os encontrados em águas profundas no Brasil, exige das unidades de conversão, entre outras, uma capacidade cada vez maior de resistir a ambientes agressivos e temperaturas cada vez mais elevadas. Surge então a necessidade de selecionar materiais

Introdução

capazes de resistir por tempos mais longos e de modo confiável a essas temperaturas, considerando as características intrínsecas a cada aplicação. O desenvolvimento destes materiais torna-se imprescindível para garantir avanços no processo produtivo e competitivo.

A utilização de componentes revestidos permite atender situações onde é necessário um núcleo com características distintas da superfície. Estas características são procuradas não apenas pelas indústrias do setor petroquímico, mas também por indústrias de fabricação de vidro, siderúrgica, aeronáutica, de papel e celulose, de energia, química, etc., em consequência de condições particulares de serviço. A Engenharia de Superfícies é uma poderosa ferramenta na manipulação destas características, no sentido de otimizar o desempenho de componentes revestidos levando em consideração aplicações específicas. Na maioria das situações, a degradação se concentra ou inicia na superfície dos componentes em consequência de desgaste severo, acelerados pelas elevadas temperaturas de trabalho (ASM HANDBOOK, 2001). A aplicação de um revestimento pode também chegar a agregar um valor de até dez vezes o custo inicial do componente, sendo esta relação fortemente dependente da técnica de revestimento utilizada (MATTHEWS et.al.,1998) e da seleção do material de deposição (ASM HANDBOOK, 1992).

Quando um processo de soldagem é utilizado para produzir revestimentos, ocorre união metalúrgica do revestimento com o substrato. Durante esta união, a fonte de calor irá fundir o material de adição e uma parcela do substrato, fazendo com que este venha a participar na formação do revestimento, alterando em maior ou menor grau a composição química original do material a ser depositado. Esta medida é representada pelo grau de diluição. Quanto menor este valor, maior será a semelhança de composição química do material a depositar e do revestimento, porém , é necessário um mínimo de diluição para garantir a integridade da união.

Entre os processos de produção de revestimentos soldados, destaca-se a técnica de deposição por plasma com arco transferido (PTA). Uma de suas principais vantagens é sua flexibilidade na obtenção de revestimentos de diferentes composições químicas, consequência da utilização do material de

Introdução

adição na forma de pó, que permite a obtenção de revestimentos com características específicas de acordo com o material de aporte utilizado. O PTA é um processo automatizado que oferece elevada confiabilidade aos depósitos produzidos (FOLTRAN, 2000; KUWABARA et.al, 2003; DEUIS et.al, 1998; AOH et.al, 1999; GRAF et.al, 2002). A entrega térmica reduzida do processo resulta na produção de revestimentos com menor diluição e distorção quando comparado às técnicas convencionais de soldagem (STEEN, 1991 e FOLTRAN, 2000).

Com relação ao material a ser depositado, existe uma vasta gama de materiais resistentes ao desgaste disponíveis no mercado, no entanto, para conciliar solicitações extremas de resistência ao desgaste simultaneamente com elevadas temperaturas de serviço, a otimização de cada componente exigiria ligas com composição e propriedades projetadas sob medida, o que tornaria a sua comercialização muito mais difícil, devido às menores quantidades que deveriam ser produzidas. A possibilidade de projetar superfícies com propriedades sob medida para cada aplicação (“tailoring”) têm grande impacto pois reduz custos através do aumento da vida útil dos equipamentos, diminuindo a geração de lixo industrial.

Para a correta seleção do material a ser depositado é imprescindível determinar os requisitos finais do revestimento. No caso específico da indústria Petroquímica, materiais refratários são utilizados como revestimento interno de equipamentos que trabalham com temperaturas elevadas, tais como: fornos de aquecimento de carga, fornalhas de geradores, de vapor, chaminés, dutos e em conversores de unidades de craqueamento catalítico fluido (UFCC) (ABRACO, 2007). Estes revestimentos devem apresentar estabilidade térmica e alta resistência a diversas formas de desgaste e ao meio. Para otimizar a performance de componentes revestidos, através do desenvolvimento de novos materiais, capazes de resistir de modo confiável, a temperaturas mais elevadas, ligas intermetálicas bem como ligas reforçadas por compostos intermetálicos têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, em consequência do seu potencial de aplicação como materiais estruturais que operam a altas temperaturas (NCR, 1997 e DEVI et.al, 1997). No entanto, estas propriedades desejadas durante operações

Introdução

a altas temperaturas são acompanhados por uma sensível diminuição da tenacidade à temperatura ambiente (DOLLAR e DYMEK,2003), que acaba se refletindo no aparecimento de trincas, o que tem exigido uma concentração de esforços no sentido de melhorar estas propriedades. Para ser utilizado como revestimento, estes materiais não podem apresentar trincas, caso contrário o meio agressivo penetra até o substrato, causando danos e comprometendo desta forma a performance do componente revestido.

Neste trabalho pretende-se desenvolver revestimentos que atendam aos requisitos de elevada dureza e estabilidade térmica a partir da deposição da mistura de pós do sistema Nióbio/Alumínio. Estes revestimentos serão depositados sobre substratos de aço de baixo teor de Carbono para minimizar a influência de outros elementos, provenientes do material de base, nos revestimentos.

O desenvolvimento de materiais resistentes ao desgaste, estáveis a altas temperaturas, é um dos fatores indicados como estratégicos (NRC, 2002 e NRC 2000) para o desenvolvimento tecnológico desta década. Existem várias categorias de materiais para aplicações envolvendo temperaturas acima de 500°C, porém, metais refratários, intermetálicos e os cerâmicos são os de maior potencial para as maiores temperaturas, pois apresentam elevada estabilidade microestrutural.

Os intermetálicos apresentam estabilidade quando expostos à elevadas temperaturas (700°C – 1000°C), ou seja, mantêm sua estrutura ordenada de longo alcance inalterada, não apresentando sensibilidade a nenhum mecanismo de difusão que possa provocar alterações de morfologia e/ou composição química das fases presentes, ou até mesmo dissolução ou o aparecimento de fases. Esta característica confere a estes materiais elevada resistência mecânica.

O sistema Nb-Al vem atraindo grande interesse dos pesquisadores devido às propriedades dos principais intermetálicos formados por este sistema: Nb₃Al e NbAl₃. As ligas do sistema Nb-Al apresentam resistência à oxidação e ao desgaste, estabilidade a altas temperaturas (YOO et.al, 2000) e excelente resistência a sulfidação (até 1000°C) (MITSUI et.al, 1996). A estabilidade destes

Introdução

intermetálicos na presença de altas temperaturas, aliada à resistência ao desgaste, desperta especial atenção, pois são condições facilmente encontradas em plantas petroquímicas. A literatura mostra a capacidade do Nb em resistir a ambientes bastante corrosivos, principalmente na presença de compostos naftênicos, comumente encontrados na indústria de petróleo (RAGHU et.al, 1997).

A elevada quantidade de energia, na forma de calor, liberada durante a reação exotérmica que ocorre durante a obtenção de intermetálicos, pode ser utilizada na obtenção destas fases, como mostram estudos envolvendo a síntese de intermetálicos ternários através de reação exotérmica (SRITHARAN e MURALI, 2001); mechanical alloying, seguido (DYMEK et.al, 1997) ou não (DOLLAR e DYMEK, 2003) de hot pressing e Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) (CHUNG et.al, 2002),(GAUTHIER et.al, 2002), o que deve ter um forte impacto no desenvolvimento de revestimentos soldados.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo principal processar revestimentos soldados customizados, formados por intermetálicos, partindo da mistura dos pós elementares Nióbio e Alumínio, através do processo de soldagem de Plasma por Arco Transferido (PTA – Plasma Transferred Arc).

1.1. Objetivos

Os revestimentos são uma excelente alternativa no desenvolvimento de superfícies customizadas, possibilitando a otimização estrutural e de superfície separadamente. Desta forma, a correta seleção do material e da técnica de deposição é fundamental. Em um processo de soldagem, é necessário se conhecer o efeito dos parâmetros de deposição, da composição química do material de adição e da interação com o substrato sobre as características dos revestimentos. No caso da produção de aluminetos, outro fator, ausente na deposição de outros materiais, como superligas, deve ser analisado: a reação exotérmica que ocorre durante sua formação. Espera-se um aumento da diluição e, em consequência, uma maior influência do substrato. Esta pesquisa tem como proposta a obtenção de revestimentos customizados a partir de misturas de pós

Introdução

de Nb e Al estáveis a elevadas temperaturas. O entendimento da influência da reação exotérmica nas características finais dos revestimentos é de extrema importância para o desenvolvimento destes revestimentos soldados .

Assumir-se-á que a que a mistura estará homogeneizada na poça fundida.

A validação do desenvolvimento de revestimentos intermetálicos ou reforçados por fases intermetálicas e sua esperada estabilidade com o aumento da temperatura será avaliada através da exposição dos revestimentos a temperaturas elevadas.

1.2. Objetivos específicos:

- Comprovar a possibilidade de produzir revestimentos a partir de misturas de pós de Nb e Al, “in situ”, com características semelhantes às dos revestimentos processados com as ligas Nb/Al fundidas e trituradas.
- Avaliar a influência dos elementos Fe e C nas características finais dos revestimentos Nb-Al.
- Avaliar a influência do teor de Al presente na mistura depositada nas características dos revestimentos Nb-Al.
- Avaliar estabilidade dos revestimentos Nb-Al em termos de microestrutura e dureza, em função da porcentagem em peso de Al na mistura depositada, após a exposição às temperaturas de 600°C e 800°C.

2 – Revisão bibliográfica

2.1. Introdução

Dentre os materiais mais indicados como revestimentos para aplicações envolvendo temperaturas elevadas (acima de 700°C), estão as superligas de Níquel (Colmonalloy – 49 a 60 HRc) e de Cobalto (Stellite – 43 a 48 HRc) processadas por PTA, largamente utilizadas em aplicações que requerem excelente resistência ao desgaste (WU e WU, 1996), como parafusos para extrusão de polímeros, válvulas e assentos de válvulas. Porém, a necessidade por materiais capazes de operar a temperaturas ainda mais altas, inviabilizam a utilização destas superligas, algumas das quais já operam a 90% da sua temperatura incipiente de fusão.

Vários estudos apontam para três classes de materiais para atender a esta demanda: os refratários, os cerâmicos e os intermetálicos (STOLOFF e SIMS, 1986), (MEETHAM, 1988), (STRINGER e VISWANATHAN, 1993). Dentre os intermetálicos, aqueles contendo Alumínio são os que apresentam as características mais promissoras (NRC, 1996). O metal refratário Nióbio, devido à sua alta temperatura de fusão (2467°C) e sua baixa densidade, é apontado como uma excelente alternativa em substituição às ligas de Ni (GHOSH e OLSON, 2007).

A obtenção de revestimentos também implica na correta seleção da técnica de deposição. Em um processo de soldagem, os parâmetros de deposição, a composição química do material a ser depositado e a interação com o substrato tem grande influência. Porém, no processamento de aluminetos, outro fator deve ser considerado: a presença de reação exotérmica.

Como, na maioria das situações, a deterioração de um material não ocorre devido a um fenômeno isolado, mas sim como resultado da ação sinérgica de dois ou mais mecanismos de degradação (NRC, 1996), os revestimentos obtidos devem ser estáveis termicamente, não podendo sofrer alterações microestruturais

Revisão Bibliográfica

e/ou de composição química devido à agressividade do meio ou às altas temperaturas, pois este fato implicaria na alteração das características do revestimento, levando à degradação prematura.

2.2. Metais refratários

Os metais refratários, Molibdênio, Tungstênio, Nióbio, Tântalo e Rhênio, como também suas ligas, são materiais que apresentam alto ponto de fusão (acima de 2400°C), boa resistência a elevadas temperaturas, alta densidade e valores de coeficiente de dilatação térmica relativamente baixos quando comparados a outros metais e ligas como o Ferro e o Alumínio. Estes materiais, na forma de metal puro, apresentam limitações no que se refere à baixa ductilidade a temperatura ambiente (Tungstênio e Molibdênio), baixa resistência à oxidação e valores de densidade significativamente altos, exceto para o Nióbio (8,57g/cm³) que apresenta densidade próxima ao Ferro (7,87g/cm³). O Nióbio e o Tântalo apresentam uma excepcional resistência à corrosão em determinadas atmosferas e, por este motivo, com o objetivo de aumentar ainda mais a resistência à corrosão em relação ao metal puro, ligas a base de Nióbio, especialmente o sistema Nb-Al, vem sendo estudado como material resistente a altas temperaturas (ZHU et.al, 2007).

Dentre os metais refratários, o Nióbio foi selecionado para formar os revestimentos neste estudo devido a características como elevada temperatura de fusão (2467°C), baixa densidade, e seu enorme potencial como substituto das ligas de Ni em operações a altas temperaturas (GHOSH e OLSON, 2007). O Nióbio também apresenta boa resistência à corrosão, especialmente na presença dos ácidos nítrico e hidrocloreídrico, e pode ser usado em contato direto com metais como o Lítio, Sódio e Sódio-Potássio (CBMM, 2007).

O Nióbio, também chamado de Colúmbio, destaca-se no desenvolvimento de ligas resistentes a altas temperaturas. É um metal de transição que pertence ao grupo V da tabela periódica, apresenta densidade (8,57g/cm³) próxima a do Ferro (7,87g/cm³), alto ponto de fusão (2468°C) e baixo módulo de elasticidade

Revisão Bibliográfica

(102GPa) quando comparado ao Ferro. A tabela 2.1. compara algumas das propriedades físicas do Nióbio com o Ferro.

Tabela 2.1. Comparação de algumas propriedades físicas do Nióbio e do Ferro (DONACHIE e DONACHIE, 2002)

METAL	ESTRUTURA CRISTALINA	DENSIDADE (g/cm ³)	PONTO DE FUSÃO (°C)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	COEF. DE EXP. TÉRMICA à Ta (ppm/°C)
Nióbio	CCC	8,57	2468	102	7,3
Ferro	CCC	7,87	1538	208	11,8

Outro fato importante a ser citado é que o Nb e o Fe apresentam eletronegatividades (1,8 para o Fe e 1,6 para o Nb) e tamanhos atômicos muito próximos, (1,26Å para o Fe e 1,41Å para o Nb) (TABELA, 2008) facilitando a interdifusão, podendo um ocupar o lugar do outro na rede cristalina (PORTER e EASTERLING, 1981).

Cerca de 95% do Nióbio mundialmente produzido é utilizado na forma de elemento de liga em aços, superligas e outras ligas não-ferrosas, sendo os 5% restantes utilizados na produção de Nióbio e suas ligas. É o terceiro metal refratário mais consumido, ficando atrás apenas do Molibdênio e do Tungstênio. A utilização do Nióbio abrange tubulações de grande porte para gás e óleo, eletrodo de solda elétrica, ligas e superligas de Nb, super-condutores e magnetos permanentes, ferramentas de aço (para conferir maior resistência mecânica), aços inoxidáveis, na construção naval (reduz o peso mantendo a mesma capacidade de carga), na indústria automobilística e em sistemas avançados de fornecimento de ar (programa espacial “Gemini”) (CBMM, 2007).

Em 1925 teve início a utilização do Nióbio como material de Engenharia na manufatura de aços-ferramenta, em alternativa ao Tungstênio. Na década de 1930 sua utilização foi ampliada e o Nióbio entrou como elemento de liga na composição de determinados aços inoxidáveis com o objetivo principal de prevenir a corrosão intergranular. Porém, sua utilização era quase inviável devido ao elevado custo de produção, pois o metal na época era obtido a partir do Tântalo. Com a descoberta de grandes depósitos de pirocloro no Canadá e no Brasil, o metal passou a ser produzido de uma nova maneira, tornando-se assim

abundante e viável economicamente, ganhando assim notada importância como material de Engenharia (CBMM, 2007).

2.3. Compostos Intermetálicos

Os intermetálicos são compostos constituídos de dois ou mais componentes metálicos que, na maioria das vezes, se formam em faixas muito estreitas de composição química, geralmente em proporções estequiométricas, e apresentam estrutura ordenada de longo alcance. Quando átomos em solução sólida substitucional (SSS) se organizam em pequenos agrupamentos onde ocupam posições específicas na rede cristalina, a estrutura exibe ordem de curto alcance. Quando esta organização dos átomos na rede ocorre em toda a estrutura, passa a ser denominada de ordem de longo alcance (PORTER e EASTERLING, 1981).

Para composições fora da estequiometria, ocorre um grande aumento da energia livre de Gibbs, como mostra o esquema da figura 2.1., fazendo com que esta fase tenha sua formação desfavorecida.

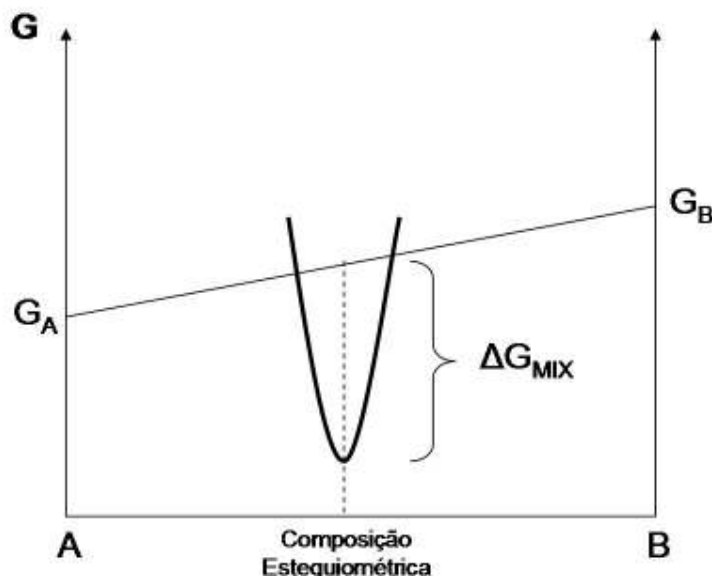


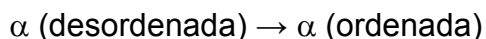
Figura 2.1 –Esquema mostrando a energia livre de Gibbs de formação de compostos intermetálicos para um sistema binário (adaptada de PORTER e EASTERLING, 1981).

Revisão Bibliográfica

Pequenos desvios em relação a estequiometria podem vir a ser compensados pela presença de lacunas e também pelo incorreto posicionamento de alguns átomos. (PORTER e EASTERLING, 1981). O grau de ordenamento da estrutura vai diminuindo à medida que a liga se afasta da composição estequiométrica.

Os intermetálicos podem ser classificados entre os metais e os cerâmicos, por apresentarem, simultaneamente, características de ambos. Os metais são materiais mais dúcteis e menos resistentes que formam ligações metálicas entre seus átomos. Os materiais cerâmicos, por sua vez são muito mais resistentes, porém mais frágeis, sendo que seus átomos estão ligados através de ligações iônicas e covalentes. Os materiais Intermetálicos são mais duros e frágeis que os metais e menos que os cerâmicos, podendo apresentar ligações metálicas, covalentes e iônicas, dependendo principalmente do tipo e concentração de seus constituintes. Para estes materiais, pequenas variações na composição química são suficientes para alterar a fase e a microestrutura, modificando conseqüentemente propriedades como resistência mecânica e ductilidade (ASM HANDBOOK, 1992).

Os intermetálicos podem manter sua estrutura ordenada de longo alcance ou não, dependendo de suas características intrínsecas, resultando em uma reação ordem/desordem. Esta transformação, também chamada reação de ordenação, pode ser descrita de maneira simples como:



A ordenação também pode ser de curto alcance, quando somente uma pequena quantidade de átomos ocupa posições específicas na rede.

A ordenação de longo alcance dá origem às superredes, presentes nos intermetálicos. Os tipos de ordenação podem ser identificados por uma notação específica (Strukturbericht) que descreve a posição dos átomos na rede. A figura 2.2. mostra as estruturas (a) A15 do intermetálico Nb_3Al , (b) DO_{22} do intermetálico NbAl_3 e a estrutura (c) B2, dos intermetálicos FeAl e Fe_3Al .

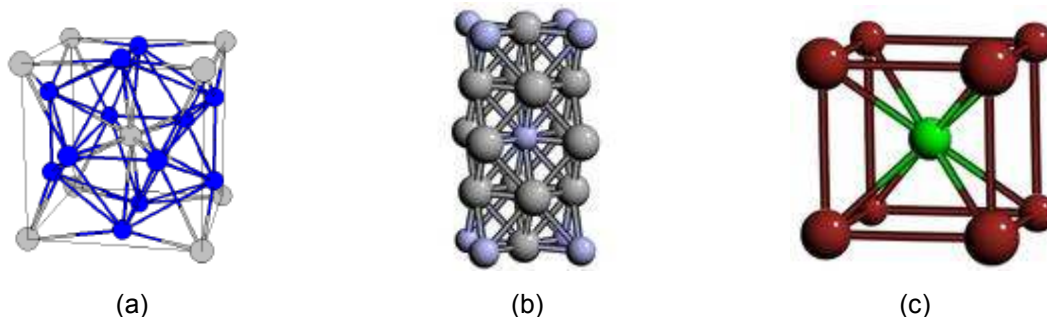


Figura 2.2 –Estruturas cristalinas ordenadas de longo alcance (a) A15 do intermetálico Nb₃Al, (b) DO₂₂ do intermetálico NbAl₃ e a estrutura (c) B2, dos intermetálicos FeAl e Fe₃Al (adaptado de ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2009)

A estrutura ordenada de longo alcance (long range order) apresenta elevada resistência a altas temperaturas, ao contrário do que ocorre em ligas de solução sólida, onde as discordâncias aumentam um grau de liberdade quando o material é exposto a altas temperaturas (COTTREL, 1982). Devido a estas características, os intermetálicos são os materiais mais aptos a substituir as superligas em aplicações a altas temperaturas onde estas têm seu desempenho comprometido (NAP-EDU, 2007).

Dentre os intermetálicos mais estudados destacam-se os aluminetos de Níquel Ni₃Al e NiAl, de Ferro Fe₃Al e Fe Al e de Titânio Ti₃Al e TiAl que em ambientes oxidantes formam uma película fina de Alumínio, tornando o material resistente à oxidação. A maioria dos aluminetos apresenta baixa densidade, ponto de fusão relativamente alto e boa resistência mecânica a altas temperaturas. Suas principais limitações são baixa ductilidade e fragilidade à temperatura ambiente, que pode ter várias origens: número insuficiente de modos de deformação, alta tensão de escoamento ou elevada dureza devido à dificuldade das discordâncias se moverem por “glide”, baixa resistência à clivagem ou baixa energia de superfície, deformação localizada, contorno de grão enfraquecido, e fragilidade à temperatura ambiente. Em alguns casos, a fragilidade dos intermetálicos decorre da elevada resistência à movimentação das discordâncias, a tal ponto que a clivagem ou a fratura intergranular é favorecida. Em alguns intermetálicos, como aluminetos de Ferro, a fragilidade à temperatura ambiente é atribuída à reação do vapor d'água com o Alumínio, formando Hidrogênio na forma atômica, fragilizando desta forma o material (ASM HANDBOOK, 1992).

Revisão Bibliográfica

Para a maioria dos intermetálicos, com o aumento da temperatura, aumenta a entropia da estrutura ordenada e a mesma tende a desordenar. Alguns intermetálicos, como, por exemplo, o Fe_3Al , passam por dois tipos de super rede D0_3 e B_2) antes de a estrutura desordenar. Estas modificações terão impacto na resistência do material. Os intermetálicos Nb_3Al e NbAl_3 do sistema NbAl, porém, não apresentam esta tendência e não apresentam reação ordem/desordem.

Desta forma, intermetálicos do sistema NbAl do tipo Nb_3Al e NbAl_3 , mostram enorme potencial na formação de revestimentos de elevada dureza estáveis a altas temperaturas.

2.3.1. Sistema Nb-Al

Uma previsão aproximada das composições químicas capazes de formar os intermetálicos de interesse Nb_3Al e NbAl_3 é possível de ser feita com o auxílio do diagrama binário Nb-Al, porém, deve-se levar sempre em consideração sua restrição de utilização, por tratar de um diagrama que pressupõe que o resfriamento ocorra dentro do equilíbrio, o que não ocorre em processos de soldagem.

O diagrama Nb-Al, figura 2.3., apresenta as faixas de composição onde ocorre a formação dos intermetálicos Nb_3Al (6 a 7,5%wt%Al), Nb_2Al (11,5 a 13%wt%Al), e NbAl_3 . (46 a 47,5%wt%Al).

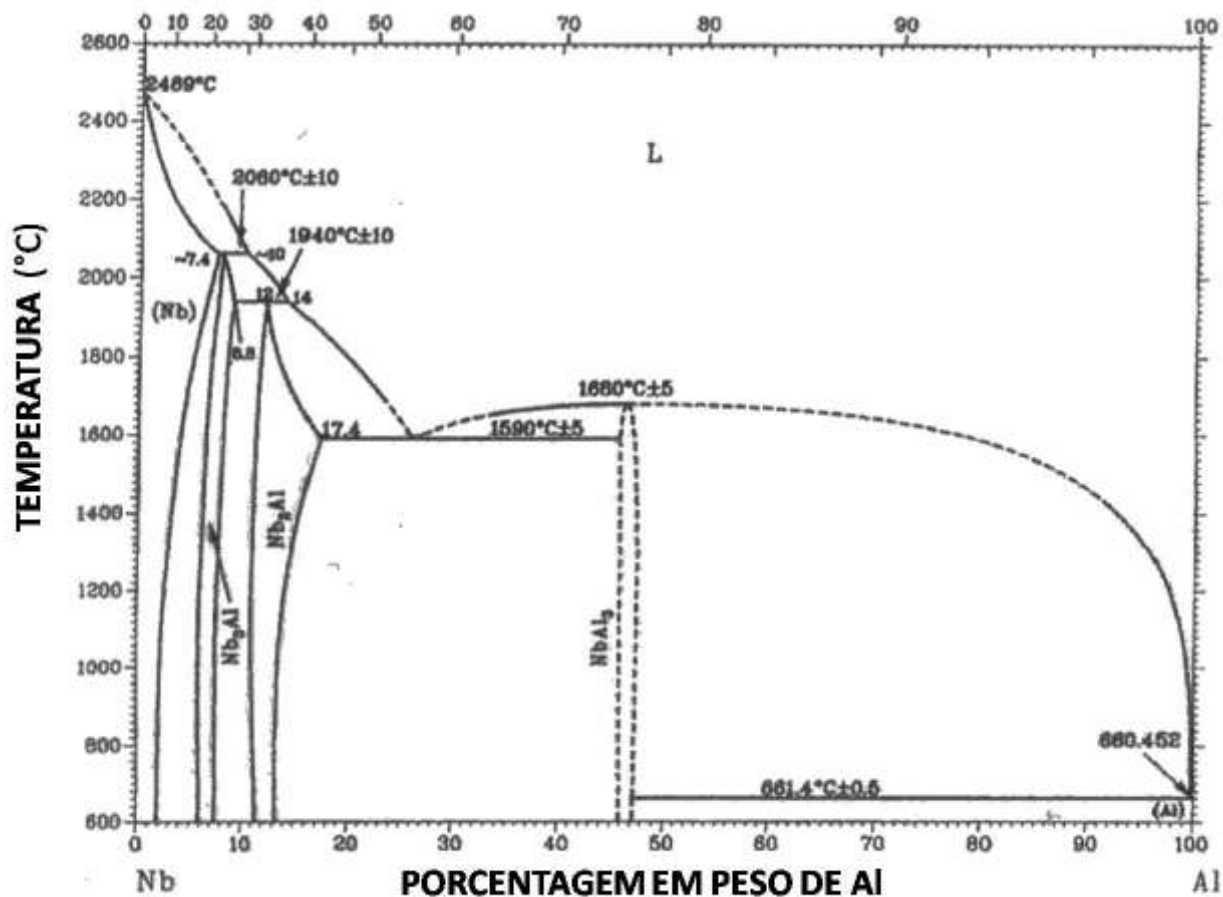


Figura 2.3 –Diagrama de fases Nb-Al (ASM HANDBOOK, 1992).

Porém, existem ainda muitas dúvidas sobre o sistema binário Nb-Al, inclusive em relação à possível existência de uma reação eutetóide, na qual a solução sólida NbAl se transforma nas fases Nb₃Al e Nb₂Al (BUTA et.al, 2003), o que alteraria a previsão das fases obtidas. A figura 2.4 mostra uma outra proposta deste diagrama de fases Nb-Al onde existe a presença de reação eutetóide na região indicada pelo círculo.

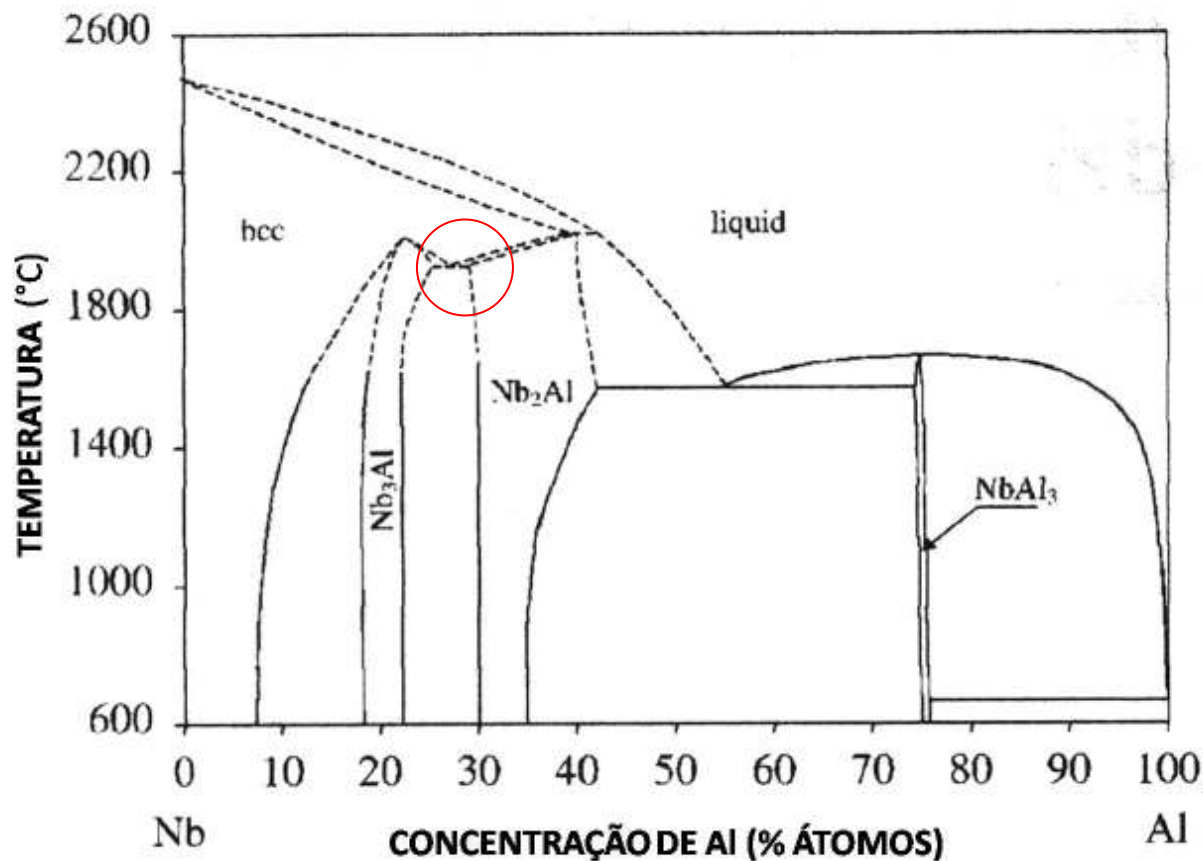


Figura 2.4 –Diagrama de fases NbAl propondo uma reação eutetóide (BUTA et.al, 2003)

Os intermetálicos Nb₃Al apresentam estrutura A15, elevado ponto de fusão (2060°C), elevada dureza, boa ductilidade em relação à fase sigma Nb₂Al e à solução sólida β NbAl (A2). Apresentam baixa solubilidade, ou seja, estão presentes em faixas de composição muito próximas à estequiometria e pequenas variações nos teores de Alumínio são suficientes para tornar a fase instável (BUTA et.al, 2003). A solução sólida NbAl, adjacente à região onde aparece o composto Nb₃Al, apresenta baixa ductilidade e baixa tenacidade a temperatura ambiente. Este comportamento se deve provavelmente a alta temperatura de transição ductil-frágil, que para o NbAl está em torno de 1000°C (SOLOMON, 1993).

A fase sigma de estrutura tetragonal do Nb₂Al é geralmente indesejável na maioria das aplicações devido a sua baixa tenacidade que implica em elevada fragilidade a temperatura ambiente.

Revisão Bibliográfica

Os intermetálicos NbAl_3 apresentam um ponto de fusão inferior aos intermetálicos Nb_3Al e Nb_2Al (1650°C), baixa densidade ($4,54\text{g/cm}^3$) e excelente resistência à oxidação. Apresentam elevada resistência mecânica a altas temperaturas, que pode ser, segundo alguns autores (LEE et.al, 2000), inclusive superior aos aluminóides de Níquel NiAl e Ni_3Al . Estas características mostram o grande potencial deste composto para aplicações envolvendo ambientes oxidantes a altas temperaturas.

2.3.2. Sistema FeAl

Considerando que em processos de soldagem ocorre diluição, ou seja, parte do substrato se funde e participa na composição do revestimento e que os substratos utilizados neste estudo são de aço Carbono ou Aço Inoxidável, mesmo para as pequenas diluições esperadas, é possível a combinação do Nióbio e do Alumínio na formação de outros compostos, como aluminóides de Ferro ou a fase FeNb . A figura 2.5. mostra o diagrama Fe-Al e as regiões onde ocorre a formação dos principais tipos de aluminóides a base de Ferro: Fe_3Al , Fe_2Al e a solução sólida FeAl .

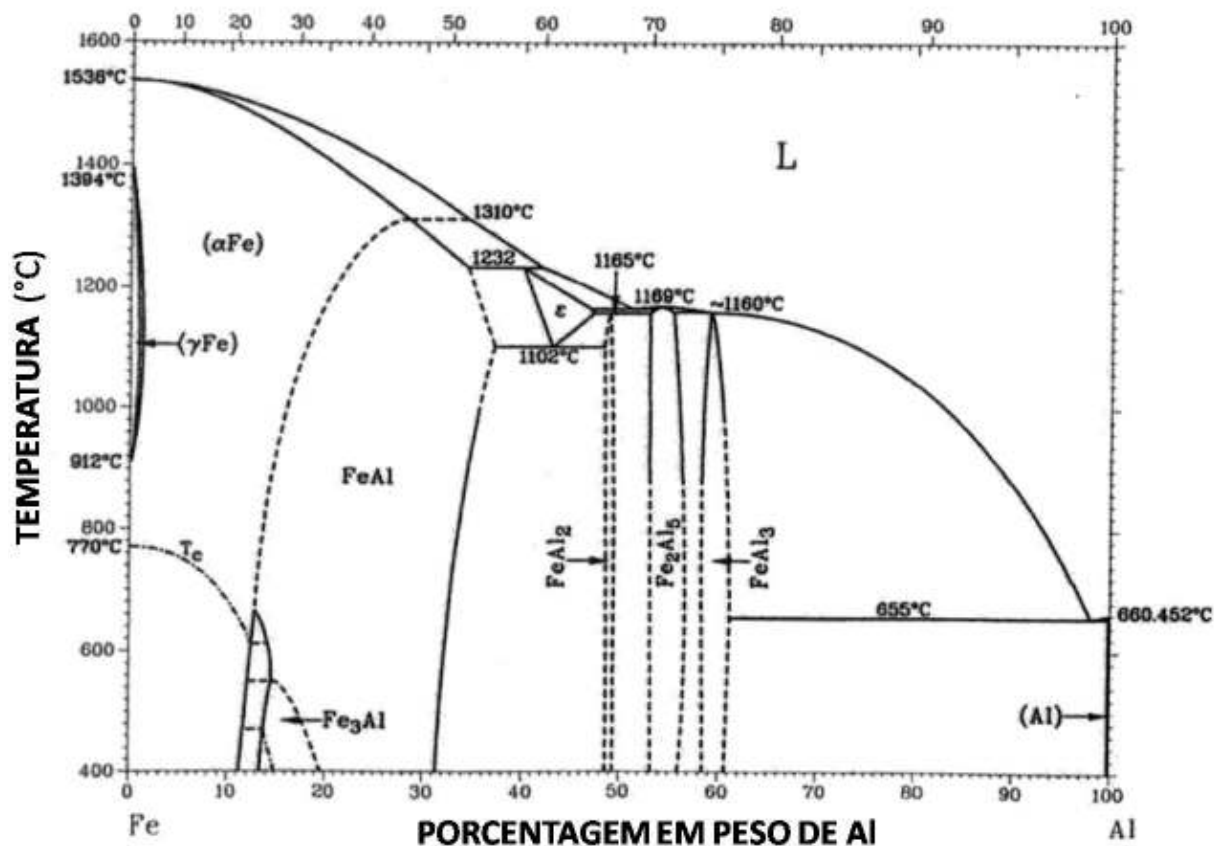


Figura 2.5 - Diagrama de fases FeAl (ASM HANDBOOK, 1992)

Estes intermetálicos estão presentes em uma faixa de composição química entre 25 a 50 at %Al (13,5 a 31,5wt %Al). O FeAl apresenta estrutura B₂ para toda sua faixa de existência, porém, o Fe₃Al apresenta comportamentos distinto de acordo com a temperatura e da composição química. Para teores entre 25 e 36at% de Al (13,5 a 21 wt %Al), o Fe₃Al apresenta estrutura do tipo D0₃ até a temperatura de 540°C. Aumentando-se a temperatura até 760°C a estrutura passa a ser B₂, e para temperaturas acima de 760°C a estrutura perde sua ordenação. Com o aumento dos teores de Alumínio aumenta o campo de existência da estrutura B₂ tanto pelo seu aparecimento em temperaturas menores que 540°C quanto pelo aumento da temperatura de sua existência (maiores que 760°C). Para teores de Alumínio superiores a 36at% existe apenas a estrutura B₂ (ASM HANDBOOK, 1992).

A maioria dos intermetálicos de Ferro apresentam excelentes propriedades de

Revisão Bibliográfica

resistência à oxidação e sulfatização a altas temperaturas, devido à sua capacidade de formar óxidos. A sua resistência à sulfatização quando em contato com atmosferas ricas em H_2S e SO_2 é superior à das ligas à base de Ni e de aços inoxidáveis austeníticos. Ainda como vantagens estão: baixa densidade, inferior à de diversos aços inoxidáveis, oferecendo razões resistência/peso bastante atrativas e o baixo custo. Apresentam elevada condutividade elétrica que aumenta com a temperatura (ASM HANDBOOK, 1992). As principais restrições destes intermetálicos são: a baixa ductilidade e a fragilização à temperatura ambiente. A resistência mecânica também passa a ficar comprometida para temperaturas acima de 600°C .

Ao contrário do que acontece com os aluminóides NiAl , o FeAl apresenta aumento da resistência mecânica e da dureza à medida que a composição estequiométrica vai sendo alcançada. Este mecanismo ainda não é bem entendido (ASM HANDBOOK, 1992).

Durante muito tempo o comportamento frágil destes intermetálicos foi atribuído como sendo uma característica intrínseca destes materiais, porém, estudos demonstraram que esta fragilidade é devida à umidade presente no ambiente. Testes realizados na presença de vapor de água mostraram que o Hidrogênio atômico resultante da reação do Al com a água, apesar de formar uma fina película protetora de óxido (Al_2O_3), produz também Hidrogênio atômico, que difunde rapidamente para o interior do material, causando fragilização (ASM HANDBOOK, 1992).

Os intermetálicos Fe_3Al podem ter a resistência a altas temperaturas melhoradas por solução sólida através da adição de elementos como Titânio, Molibdênio e Silício. Os valores das tensões de escoamento chegam a triplicar para teores de Ti e Mo em torno de 9% para ligas contendo 30%Al. Este fato deve-se ao aumento da temperatura de mudança de estrutura, de D0_3 para B_2 , e pela mudança na natureza das discordâncias que se movimentam. O acréscimo de elementos como Nióbio, Tântalo, Zircônio e Háfênio também contribuem para o aumento da resistência tanto à temperatura ambiente quanto a altas temperaturas devido à baixa solubilidade destes elementos ($<1\%$) na matriz, acarretando

Revisão Bibliográfica

endurecimento por precipitação (ASM HANDBOOK, 1992).

Os aluminóides FeAl com teores de Al maiores que 40% têm sua ductilidade muito pouco melhorada (3% de deformação) com o acréscimo de Boro (0,05 a 0,2%). Para teores de 50%Al não se verifica aumento nenhum na ductilidade.

Ensaio realizados em atmosferas com oxigênio seco comprovam que a fragilização à temperatura ambiente não tem seus efeitos reduzidos pela adição de elementos de liga como o Boro.

A resistência a altas temperaturas pode ser aumentada pela adição de Boro associado a elementos como Nióbio e Zircônio. Uma combinação de 0,1%Zr e 0,2%B aumentam a resistência à fluência em valores de até um grau de magnitude para temperaturas de 825°C por dificultarem a difusão. O Níquel também atua no aumento da resistência quando presente em substituição a átomos de Fe.

2.4. Diagrama Ternário Fe/Nb/Al

A bibliografia focada em diagramas ternários do sistema Fe-Nb-Al mostrando cortes isotérmicos é bastante limitada.

Raman em 1966 (Raman, 1966) publicou uma carta isotérmica do diagrama ternário Fe-Nb-Al. Apresenta-se as isoterma à 1000°C e aponta a facilidade com que átomos de Al substituem átomos de Fe das fases binárias Fe-Nb e também a baixa solubilidade do Fe no intermetálico NbAl_3 .

Esta pesquisa teve grande impacto em trabalhos conduzidos na sequência.

A figura 2.6 mostra o diagrama ternário Fe-Nb-Al resultante desta pesquisa.

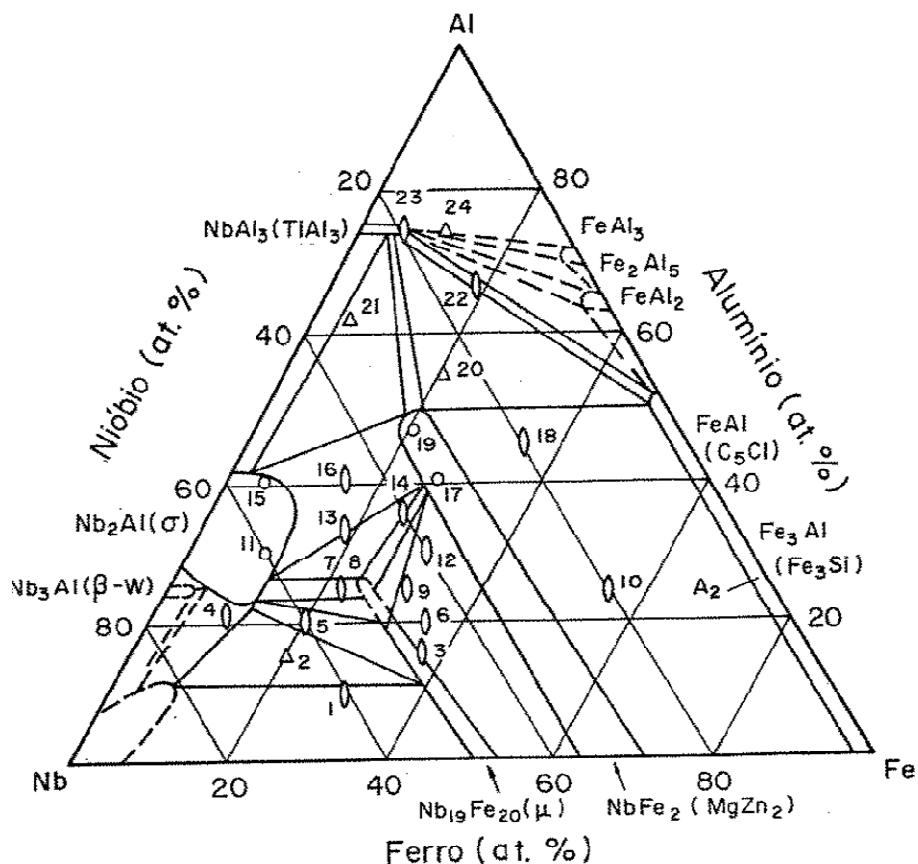


Figura 2.6 - Diagrama de fases FeNbAl (Raman, 1966)

Com o objetivo de estudar mais detalhadamente a interação do Al com o sistema Fe-Nb, utilizando análise de raios-X (Cr $K\alpha$), foi construída (Burnashova, 1970) uma carta isotérmica à 800°C do diagrama ternário. Este trabalho teve como principal resultado a identificação de uma nova fase, “ μ ”, originada provavelmente a partir da fase “ μ ”, de estrutura desconhecida. A figura 2.7 mostra a carta isotérmica do diagrama ternário Fe-Nb-Al sugerido por Burnashova em 1970 e a fase “ μ ”.

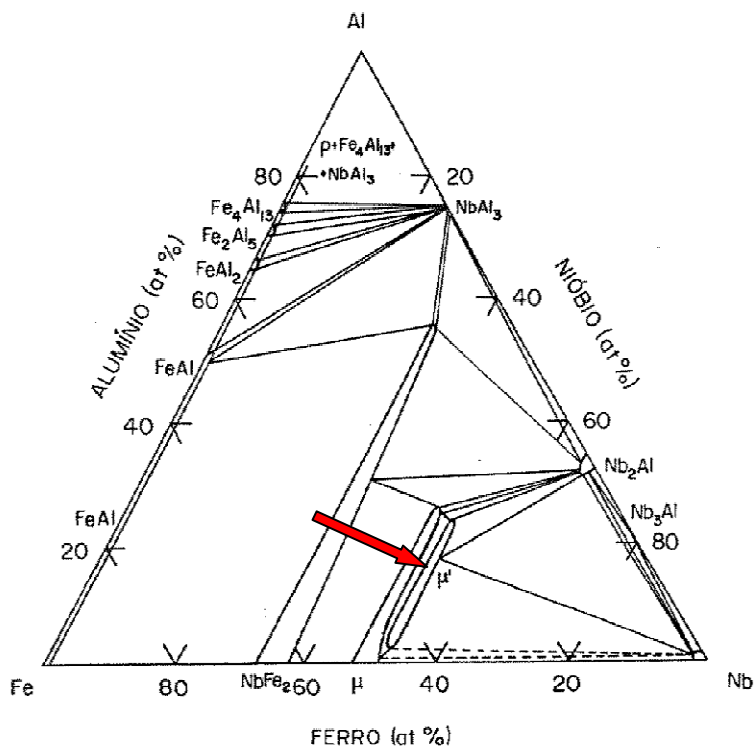


Figura 2.7 - Diagrama de fases FeNbAl (Burnashova, 1970)

Dezessete anos depois, outra carta isotérmica à 800°C do diagrama ternário é proposto por Raghavan, (Raghavan, 1987), desta vez considerando a fase Fe_2Nb_3 , não mencionada em trabalhos anteriores. Nesta pesquisa as linhas de solubilidade são mais precisamente determinadas devido às técnicas experimentais utilizadas e pode-se observar as estreitas faixas de solubilidade das fases NbAl_3 , FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 e α , conforme mostra a figura 2.8.

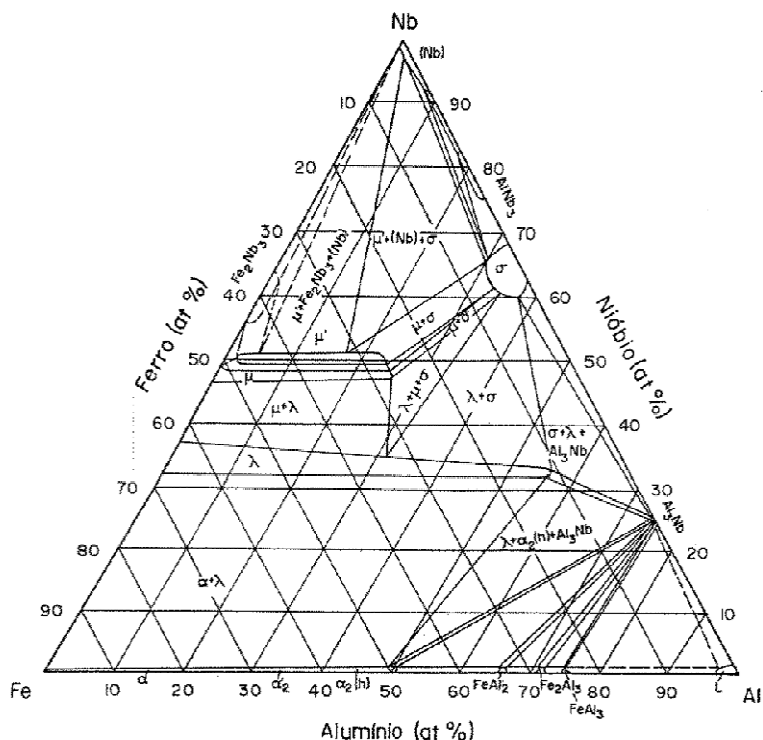


Figura 2.8 - Diagrama de fases FeNbAl (Raghavan, 1987)

Em 1993, Bejarano et. al (Bejarano et.al, 1993) apresentou um estudo com uma abordagem distinta, a partir dos diagramas binários: Nb-Al, Nb-Fe e Fe-Al. Utilizando amostras fundidas e tratadas termicamente com composições químicas bastante diversas (86 amostras com composições distintas) foram traçadas as linhas “liquidus” do diagrama, com base em outro trabalho preliminar (Bejarano ET.al, 1991). A carta isotérmica à 1000°C do diagrama ternário é então proposta por Bejarano, conforme mostra a figura 2.9.

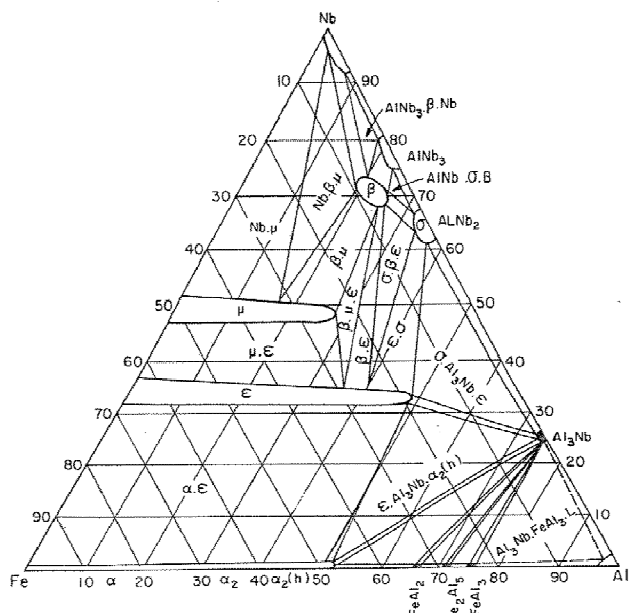


Figura 2.9 - Diagrama de fases FeNbAl (Bejarano et.al, 1993)

Esta pesquisa apresenta como principais resultados o valor máximo de solubilidade do Alumínio na fase μ , 27%at, e a ausência da fase μ' , observada por Burnashova. O estudo propõe a existência de uma nova fase, próxima à composição $\text{Fe}_8\text{Al}_{20}\text{Nb}_{72}$, denominada “ β ” pelo autor.

A literatura mostra que os estudos publicados apresentam muitas divergências, não apenas em relação à posição das linhas limítrofes dos diagramas mas também em relação às fases formadas, porém, os autores são unânimes em um ponto: afirmar que a faixa de solubilidade apresentada pelas fases Nb_3Al e Nb_2Al é bastante estreita.

2.5. Processo de deposição Plasma por Arco Transferido (PTA)

Dentre os processos de deposição que podem ser utilizados na obtenção de revestimentos soldados estão a deposição assistida por laser, o plasma por arco transferido, a eletroescória, MIG, TIG, o arco submerso e o eletrodo revestido (WAINER et.al., 1995). Cada um destes processos apresenta características específicas que deverão ser consideradas no sentido de selecionar a melhor

Revisão Bibliográfica

opção para cada aplicação, como a espessura dos revestimentos obtidos em cordão único, a integridade das deposições, a eficiência do processo, a resistência ao desgaste dos depósitos e o custo de aquisição do equipamento.

O processo de soldagem assistido por laser e o processo de deposição a plasma são as técnicas que permitem a obtenção de revestimentos com maior espessura, em relação a outras técnicas como eletrodo revestido e arco submerso. A integridade da deposição e a eficiência destes dois processos também é superior, garantido aos revestimentos maior resistência ao desgaste. O custo do equipamento é considerado uma desvantagem, pois a técnica de eletrodo revestido é significativamente menos onerosa.

Na deposição de material pelo processo de eletrodo revestido, o material de aporte encontra-se na forma de uma vareta revestida pelo qual irá passar uma corrente elétrica que em contato com a superfície a ser revestida irá abrir um arco elétrico que será mantido até a consumação do eletrodo ou o afastamento da peça fazendo com que haja interrupção da corrente elétrica. Embora este processo apresente vantagens como ser portátil, de baixo custo e permitir a obtenção de revestimentos muito espessos através da sobreposição de camadas, sua principal restrição é a baixa qualidade dos revestimentos obtidos. A poça fundida é protegida pela escória formada durante a combustão do revestimento do eletrodo.

No processo de deposição por arco submerso, é estabelecido um arco elétrico entre o arame-eletrodo e o material a ser soldado, sendo que o arco permanece totalmente submerso em uma camada de fluxo granular fundido, que protege o arco, o metal fundido e a poça de fusão de eventual contaminação. A soldagem ocorre sem que haja produção de faíscas, luminosidade e respingos, comuns a outros processos (WAINER et.al., 1995). É possível obter revestimentos espessos de qualidade a um custo relativamente baixo. Esta cobertura também funciona como isolante térmico, fazendo com que haja grande concentração de calor que caracterizará uma alta penetração (KOU, 2002). Outra restrição advém do fato do material de aporte ser distribuído por gravidade, fazendo com que a deposição em posições distintas da plana ou horizontal fique dificultada ou até mesmo impossível de ser realizada (WAINER et.al., 1995).

Revisão Bibliográfica

Os processos MIG e MAG são processos a arco elétrico com eletrodos nus consumíveis que diferem entre si apenas pelo tipo do gás utilizado para proteger a poça de fusão, inerte ou ativo, respectivamente. A soldagem pode ser realizada em todas as posições e com uma elevada velocidade de soldagem, visto que o eletrodo é alimentado de forma contínua. A taxa de deposição também é elevada em virtude da alta densidade de corrente, presente na ponta do arame. Este processo dispensa posteriores operações de remoção de escória. Uma característica intrínseca é a alta sensibilidade à variação dos parâmetros elétricos de operação, o que influencia diretamente na qualidade dos revestimentos. O custo de aquisição e manutenção do equipamento também não é muito baixo em relação a outras técnicas como arco submerso e eletrodo revestido (WAINER et.al., 1995).

O processo TIG (Tungsten Inert Gás) diferencia-se do processo MIG pela utilização de um eletrodo de Tungstênio não consumível, este, protegido por um gás inerte, Argônio ou Hélio. Neste processo a fusão do metal de adição é realizada utilizando a energia gerada pelo arco formado entre o eletrodo de Tungstênio e a peça. Um tubo de contato conduz a corrente, a partir de uma fonte ao eletrodo não consumível, que é normalmente resfriado a água para evitar um superaquecimento. Uma das grandes vantagens deste processo está no fato de ser possível controlar a diluição e o aporte térmico. A principal limitação deste processo é a baixa taxa de deposição devida à limitação da intensidade de corrente que pode ser utilizada, para evitar a fusão do eletrodo e contaminação da poça líquida. É também considerado um processo difícil quando não automatizado, pois exige grande habilidade do operador para manter uma distância constante da ponta do eletrodo à peça e evitar a contaminação da poça de fusão (KOU, 2002).

O processo de soldagem por arco transferido (PTA) pode ser descrito como uma evolução do processo TIG, diferenciando-se principalmente por apresentar uma constrição do arco na ponta da tocha, figura 2.10., pois em ambos os processos são utilizados eletrodos não consumíveis de Tungstênio e gases inertes, Hélio ou Argônio (KOU, 2002).

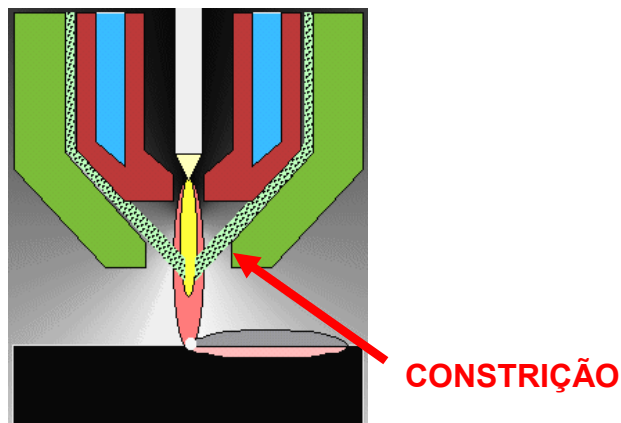


Figura 2.10. - Esquema mostrando a constrição do arco na ponta da tocha do PTA (PLASMATEAM, 2007)

De maneira similar ao que ocorre com uma determinada corrente ao passar por um condutor metálico, quando a seção por onde passa o plasma é restringida, a temperatura aumenta.

O processo consiste em causar, com o auxílio de um arco elétrico (arco piloto), o aumento da temperatura em uma coluna de gás, suficiente para provocar a dissociação e ionização destes átomos. Este gás ionizado é forçado a passar através de um orifício cuja parede está resfriada, e esta diferença abrupta provoca um elevado gradiente térmico entre o centro e a periferia da coluna de gás, acarretando na ionização de outros átomos, devido à diferença de densidade na coluna. A partir do momento em que o gás transforma-se em plasma, ele passa a apresentar características de condutor de eletricidade.

A proteção do revestimento é obtida parcialmente pelo gás ionizado, o gás plasma, porém, uma proteção auxiliar é necessária para proteger a poça líquida da oxidação (WAINER et.al., 1995).

Os processos de soldagem a plasma podem ser classificados, segundo o modo como o circuito elétrico é fechado, como processo a plasma por arco transferido ou não transferido. Durante uma operação de revestimento, o substrato pode fazer parte ou não do circuito elétrico, diferenciando desta maneira os tipos de soldagem por arco plasma transferido ou não, respectivamente (WAINER et.al., 1995).

A figura 2.11. mostra um esquema do equipamento PTA, que consiste de uma

Revisão Bibliográfica

tocha, uma fonte de energia, um circuito de arrefecimento (água), um painel de controle e cilindros de gás (plasma, proteção e transporte). O material de adição é transportado por um gás inerte (argônio, hélio ou uma mistura Argônio/Hélio) do alimentador de pó até a ponta da tocha, onde será aquecido, podendo ser fundido antes mesmo de atingir a poça de fusão.

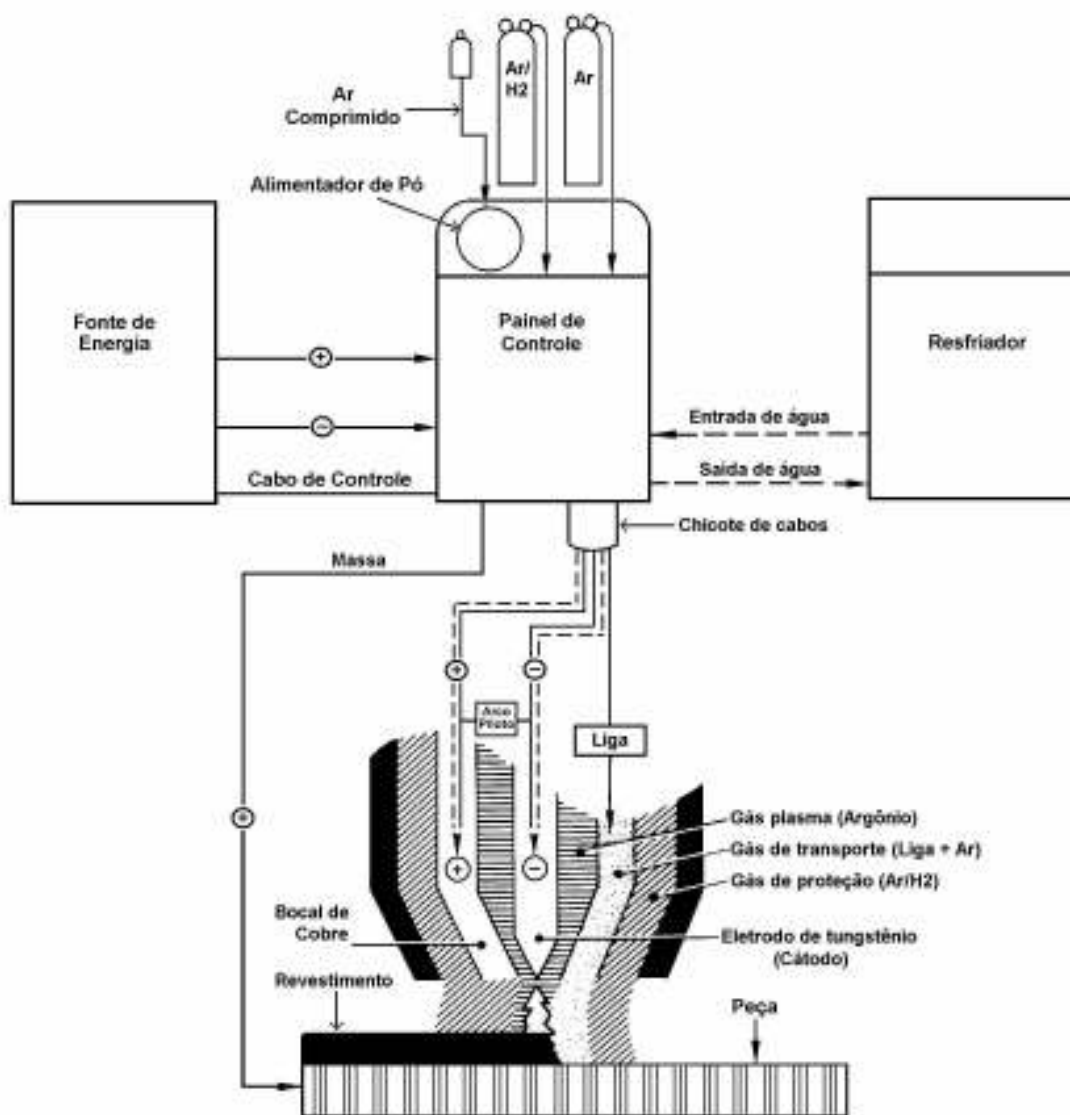


Figura 2.11. - Esquema do processo de plasma com arco transferido (PTA) (adaptado por FOLTRAN, 2000)

O processo inicia com um arco piloto, formado entre o eletrodo de

Revisão Bibliográfica

tungstênio (cátodo) e o bocal de cobre (ânodo), que tem como objetivo iniciar o processo de ionização e estabilizar o arco de plasma. Logo que isto ocorre, a peça passa a fazer parte do circuito, que é fechado entre o eletrodo de tungstênio (cátodo) e a peça (ânodo), e o arco piloto se extingue (LUGSCHEIDER et.al, 1991). Dentro do bocal, o plasma é aquecido e sofre uma enorme expansão. Devido à constrição do arco, o gás ionizado (plasma) ao passar pelo orifício do bocal adquire altas velocidades acentuando desta maneira a dissociação.

O pó fundido e o metal de base ao resfriarem irão apresentar uma união metalúrgica com maior ou menor grau de diluição, de acordo com os parâmetros de processo utilizados.

As principais vantagens do PTA são (HÁLLEN et.al, 1991), (KOU,2002), (SUCHENTRUNK et.al, 1997):

- ✓ Baixos valores de diluição quando comparados a outros processos de deposição
- ✓ Minimização de resíduos sólidos e liberação reduzida de gases, contribuindo assim para diminuir a poluição da água e da atmosfera;
- ✓ Os revestimentos são homogêneos, densos e apresentam excelente união metalúrgica com o substrato;
- ✓ Por utilizar metal de adição em forma de pó, permite grande flexibilidade, não apenas na deposição de ligas comerciais mas também possibilita a modificação de superfícies, como por exemplo, através da interação do pó depositado com o substrato, como a deposição de pós de Ni e Cu sobre substratos de Alumínio 5083 para aumentar a resistência ao desgaste (DEUIS et.al, 1998);
- ✓ Grande eficiência na utilização do material de adição na forma de pó (até 95%)
- ✓ Maior vida útil do eletrodo de Tungstênio devido ao seu posicionamento no interior da tocha, evitando também a contaminação da poça
- ✓ Baixa distorção dos componentes revestidos;

Dentre as desvantagens do processo PTA estão (HÁLLEN et.al, 1991),

Revisão Bibliográfica

(KOU,2002), (SUCHENTRUNK et.al, 1997):

- ✓ Alto custo do equipamento em relação a outros processos de soldagem;
- ✓ Maior qualificação do operador;
- ✓ Espessuras acima de 25mm;

Com base nas características do PTA, considerando-se custos, viabilidade, requisitos ambientais e sociais (Suchentrunk et.al., 1997) (Lugscheider et.al., 1991), este foi o processo de deposição selecionado para a obtenção dos revestimentos que serão desenvolvidos neste trabalho.

2.5. Solidificação

A solidificação nos metais ocorre através de um processo de nucleação e crescimento. Estas etapas irão controlar a estrutura de solidificação e como consequência, as propriedades do material.

Para que a transformação do estado líquido para o estado sólido ocorra, é necessário um abaixamento da temperatura ou seja, a energia livre do sólido deve ser menor que a energia livre do líquido, conforme mostra a figura 2.12.

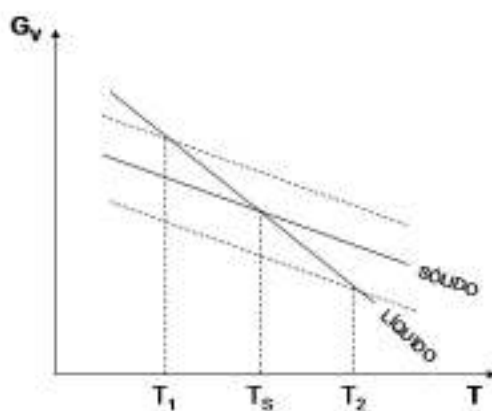


Figura 2.12. – Energia livre por unidade de volume (G_v) em função da temperatura, para metal puro (adaptado de WAINER et.al.,1995)

Para que a solidificação ocorra ainda é necessário um superesfriamento, ou seja, a solidificação não ocorre na temperatura de solidificação (T_s), mas a uma temperatura mais baixa (T_2), devido à necessidade

Revisão Bibliográfica

de se criar uma interface entre o embrião sólido e o meio líquido. A nucleação em processos de soldagem ocorre preferencialmente a partir de uma interface pré-existente, a interface com o substrato, ou seja, há uma economia da energia livre da parcela referente à interface, exigindo um superesfriamento menor, que, somado às taxas de resfriamento fora do equilíbrio, facilita o início da solidificação.

O crescimento de um núcleo no processo de solidificação de ligas metálicas envolve a redistribuição de soluto, devido às diferenças de pontos de fusão dos elementos/fases envolvidos. Para uma liga binária de composição química C_0 , figura 2.13., pode-se observar, que para toda região bifásica compreendida entre as temperaturas T_1 e T_2 , há uma diferença de composição química entre as fases líquida e sólida. A fase líquida, mais rica em B, tem composição C_L e a fase sólida, mais rica em A, tem a composição C_S .

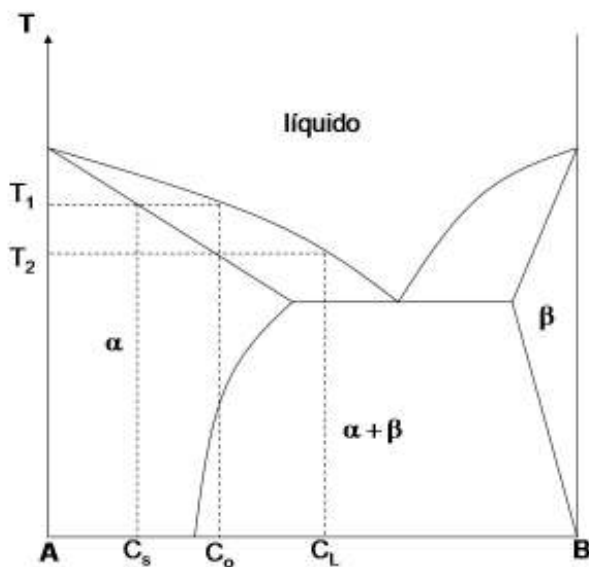


Figura 2.13. – Composição química do sólido (C_S) e do líquido (C_L) para uma liga de composição química C_0 à temperatura T_2 (adaptado de WAINER et.al., 1995).

Esta diferença de composição entre o sólido e o líquido é mais significativa na solidificação fora do equilíbrio, resultando em um acúmulo de soluto na frente de solidificação, figura 2.14.

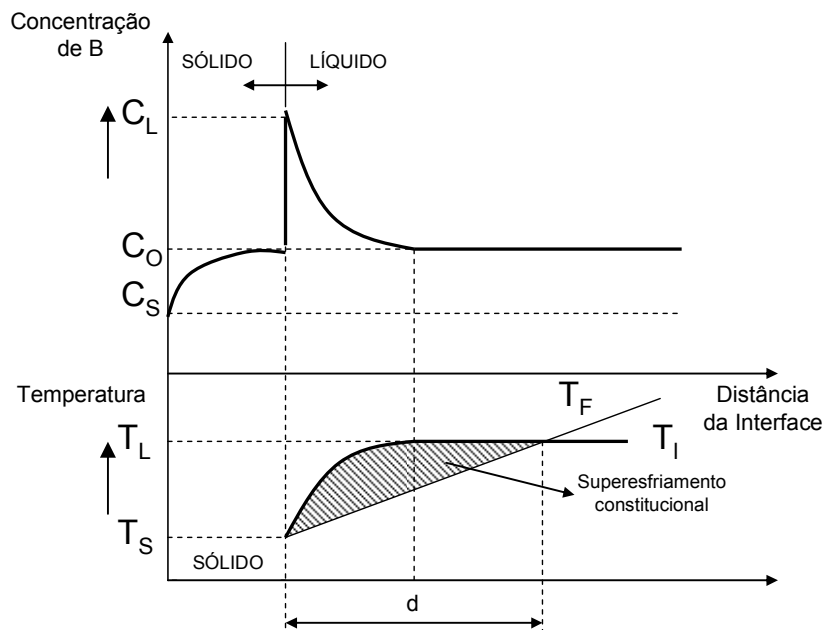


Figura 2.14. – Perfil de distribuição do soluto durante o deslocamento da interface plana de solidificação (adaptado de D'OLIVEIRA, 2000).

Considerando-se o resfriamento fora do equilíbrio, para uma liga de composição química C_0 , à medida que a temperatura diminui, a partir de T_1 , e a frente de solidificação avança, o soluto vai sendo rejeitado na região próxima à interface S/L para o meio líquido, enriquecendo-o deste elemento e fazendo com que a temperatura de fusão na frente de solidificação diminua em relação à temperatura *liquidus*. O primeiro sólido irá se formar à temperatura T_1 e terá composição química C_S , ou seja, mais pobre de soluto. O acúmulo de soluto gerado na frente de solidificação irá enriquecer o líquido até que a concentração C_L seja atingida. A temperatura *liquidus*, T_L , que representa a diferença entre a temperatura do líquido na composição rica em soluto e a temperatura do líquido na composição da liga, C_0 , varia de acordo com a distância da interface S/L, fazendo com que haja uma diminuição da temperatura nesta camada de líquido próxima à interface. A esta variação de temperatura, decorrente da variação da composição química no líquido na frente de solidificação, denomina-se superesfriamento constitucional. Quando se formam pequenas protuberâncias, na interface S/L, estas têm seu crescimento favorecido no meio líquido superesfriado. Se a região superesfriada for muito estreita, estas protuberâncias acabam por se

Revisão Bibliográfica

amontoar na superfície em crescimento, fazendo com que a estrutura tenha aspecto celular. Se a espessura da camada líquida superesfriado for insignificante, então o crescimento planar será favorecido.

O superesfriamento constitucional é controlado pela concentração de soluto na liga, C_0 , pelo gradiente de temperatura imposto, que envolve a taxa de solidificação, e pela temperatura *liquidus*, T_l , conforme mostra a figura 2.15.

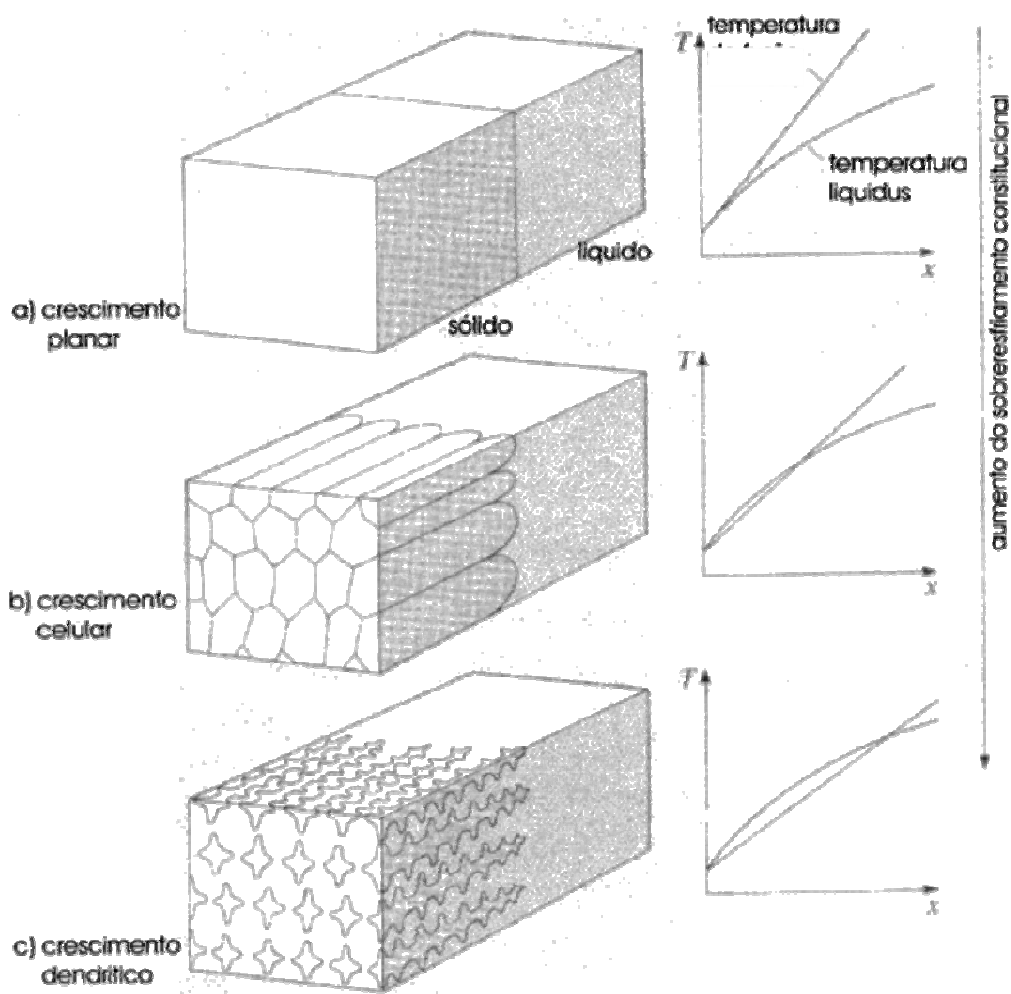


Figura 2.15 - Esquema mostrando o tipo do crescimento determinado pelo gradiente térmico (adaptado por D'OLIVEIRA, 2000)

O maior ou menor grau de superesfriamento constitucional irá determinar se a estrutura de solidificação: será dendrítica, celular ou planar (WEINER et.al., 1992).

Revisão Bibliográfica

Em estruturas dendríticas, o refinamento da estrutura é determinado pelo espaçamento interdendrítico, que é a distância perpendicular medida entre dois braços secundários consecutivos, conforme mostra a figura 2.16.

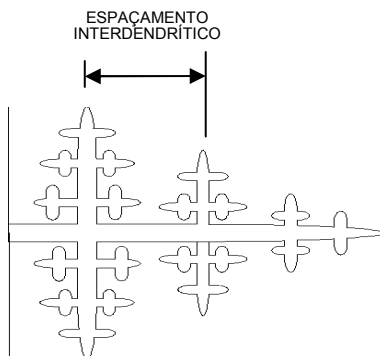


Figura 2.16. - Esquema mostrando o espaçamento interdendrítico

Altas taxas de nucleação refletem em uma maior densidade de núcleos capazes de se desenvolverem, resultando um refino da estrutura. Elevadas taxas de solidificação originam estruturas dendríticas mais refinadas e, conseqüentemente, mais duras e resistentes; taxas de solidificação menores, por sua vez, dão origem a estruturas mais grosseiras, menos duras e resistentes.

2.6. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma característica de fundamental importância no desempenho de componentes que operam a altas temperaturas. Na indústria petroquímica operações a elevadas temperaturas são bastante comuns exigindo maior resistência dos materiais utilizados em seus componentes. Dentre os mecanismos extrínsecos de degradação de revestimentos expostos a elevadas temperaturas, podem ser citados: desgaste, oxidação, corrosão, erosão, delaminação e fadiga termomecânica.

A corrosão a altas temperaturas, também denominada “corrosão seca” pelo fato de poder ocorrer na ausência de um eletrólito (ASM HANDBOOK, 1992), e que é de interesse para o setor petroquímico, acontece principalmente devido à presença de sulfatos, de Sódio e Potássio e, é classificada em duas categorias

Revisão Bibliográfica

distintas: Tipo I (Altas Temperaturas) quando acontece acima da temperatura de fusão do sulfato de Sódio, envolvendo temperaturas entre 840 e 870°C e Tipo II (Baixas Temperaturas) quando ocorre a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do sulfato de Sódio, envolvendo temperaturas entre 590 e 820°C. A corrosão a altas temperaturas deve ser mantida em seu estágio inicial ou de incubação, pois a partir do momento em que estes estágios são ultrapassados, ocorre severa perda de material. As camadas de óxido formadas tanto pelo Cromo quanto pelo Alumínio são eficientes para proteger componentes que estão em contato direto com o petróleo ou seus derivados, porém, se esta camada for rompida ou por qualquer outro motivo for impedida de se formar, a degradação do revestimento é inevitável (NRC, 1996).

A erosão devida ao impacto de partículas sólidas presentes no meio líquido ou gasoso em movimento que está em contato direto com o revestimento é outro fator que deve ser observado. Frequentemente, materiais mais duros são associados ao fato de oferecerem maior resistência à erosão, porém, esta característica isolada não garante a resistência à erosão, pois existem inúmeros outros fatores envolvidos, como por exemplo, as temperaturas de operação, o ângulo de impacto da partícula na superfície do revestimento, a velocidade com que o impacto ocorreu, o tamanho da partícula, a frequência dos impactos, etc (CORROSION, 2007).

O estudo de materiais resistentes ao desgaste, definido como a perda progressiva de material como resultado do movimento relativo entre duas superfícies, mostra que a sensibilidade ao desgaste é muito mais dependente da estrutura do que a dureza ou outra propriedade mecânica para ligas a base de Co, endurecidas por WC (RESHETNYAK e KÜBARSEPP, 1996). Ligas de Co foram bastante estudadas, mas estes estudos não levaram em consideração altas temperaturas.

Para que um material possa ser utilizado em operações envolvendo altas temperaturas é necessário que o mesmo não sofra nenhum mecanismo de degradação intrínseco, como alterações microestruturais (precipitação de uma segunda fase, coalescimento e dissolução) e de composição química.

Revisão Bibliográfica

A maioria das transformações que ocorrem no estado sólido são decorrentes da movimentação dos átomos, difusão, devido a um aumento de temperatura do sistema. Esta energia é responsável pela movimentação de átomos e lacunas no reticulado. Para que o processo tenha início, é necessária uma quantidade mínima de energia, energia de ativação, para iniciar o processo, sendo a taxa de transformação expressa pela equação de Arrhenius, Eq. 2.1.

$$\text{Taxa de transformação} = \exp \left(\frac{-\Delta G^a}{kT} \right) \quad (2.1)$$

Onde:

ΔG^a é a energia livre de ativação (J/kmol)

k é a constante de Boltzmann (R/N_a)

T é a temperatura (K)

A equação 2.1. mostra a dependência da taxa de transformação com a temperatura.

Para reduzir os tempos de exposição, ensaios de degradação acelerada são bastante úteis, pois permite relacionar as variáveis tempo X temperatura de uma reação (GRAF e D'OLIVEIRA, 2004), principalmente na simulação de situações reais onde os tempos de exposição são muito longos. Alguns trabalhos, principalmente no setor aeronáutico, lançam mão desta ferramenta para relacionar alterações microestruturais a propriedades mecânicas, como resistência à fluência e fadiga (NAP-EDU, 1996).

Mecanismos de difusão mais intensos podem provocar alterações na morfologia das fases, aparecimento de novas fases, dissolução de fases e mudanças de composição química.

Dentre os mecanismos de aumento de resistência eficientes em utilização a altas temperaturas estão os mecanismos de endurecimento por solução sólida e precipitação de uma segunda fase. Faz-se necessário um bom entendimento destes mecanismos de endurecimento no sentido de poder projetar os

Revisão Bibliográfica

revestimentos ora pretendidos, ou seja, elevada resistência mecânica durante operações a elevadas temperaturas.

O endurecimento por solução sólida em ligas se dá quando os átomos de soluto podem ocupar posições distintas na rede cristalina, substituindo átomos da própria rede cristalina (solução sólida substitucional) ou entre as posições cristalinas (solução sólida intersticial), conforme ilustra a figura 2.15. Apenas átomos de dimensões muito reduzidas como o C, H, O, N e B são capazes de formar soluções sólidas intersticiais (SSI); outros elementos como Cr, Ni, Al, W, Mo, Nb, V, etc, irão substituir átomos de solvente na rede, formando uma solução sólida substitucional (SSS). (VAN VLACK, 1984). De acordo com o tamanho do átomo de soluto em comparação ao átomo de solvente, as tensões geradas no interior do material podem ser de tração (átomos menores) ou de compressão (átomos maiores), figura 2.17.

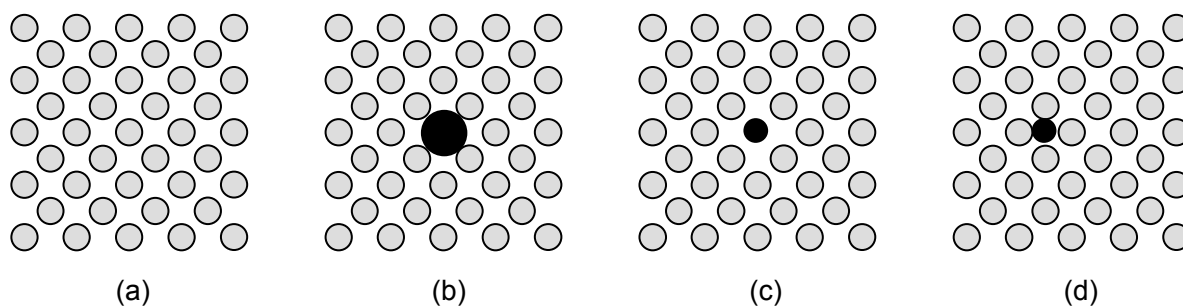


Figura 2.17. - (a) Estrutura cristalina perfeita; (b) Átomo em SSS cuja dimensão é maior que dos átomos solventes, (c) Átomo em SSS cuja dimensão é menor que dos átomos solventes (d) SSI devido à presença de um átomo soluto em uma posição diferente das ocupadas normalmente pelos átomos de solvente

A maior ou menor solubilidade do soluto no solvente depende principalmente da temperatura, do tamanho dos átomos envolvidos, da diferença de eletronegatividade e do tipo de estrutura cristalina (PORTER e EASTERLING, 1981). Estas características fazem com que seja mais fácil um átomo ocupar o lugar de outro na rede, causando pequenas distorções na estrutura.

Os átomos de soluto podem estar dispersos na estrutura cristalina ou podem dar origem a uma segunda fase. Quando a fase precipitada apresenta estrutura cristalina de longo alcance, superrede, formam-se compostos intermetálicos, conforme mostra a figura 2.18.

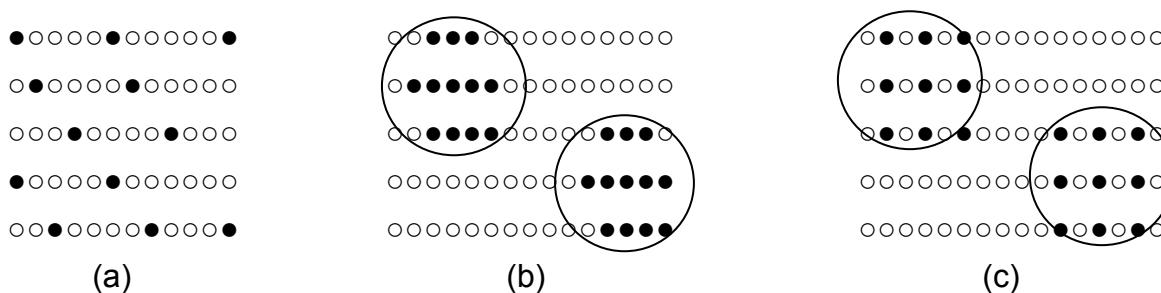


Figura 2.18. – (a) matriz γ endurecida por solução sólida (átomos de soluto dispersos na matriz); (b) matriz γ endurecida por precipitação de segunda fase (átomos de soluto organizados em uma segunda fase); (c) matriz γ endurecida por intermetálico (átomos de soluto tomam posições fixas na rede do precipitado – estrutura ordenada) (A.S.;C.M. D'Oliveira, Projeto Produtividade em Pesquisa, CNPQ 2004)

A transformação por precipitação pode ser expressa como mostra a equação 2.4.



A partir da solução sólida supersaturada metaestável α' , surge um precipitado estável ou metaestável β , e uma solução sólida α , mais estável, de mesma estrutura cristalina (PORTER e EASTERLING, 1981), conforme mostra a figura 2.19.

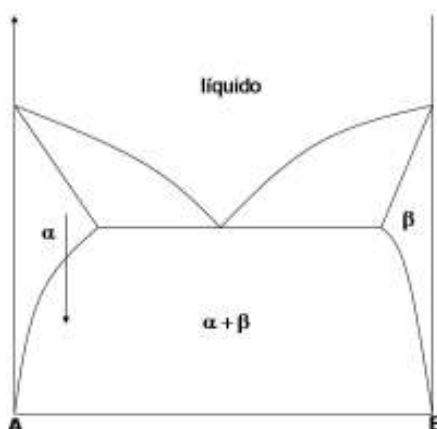


Figura 2.19. - Precipitação a partir de uma solução sólida supersaturada.

O processo inverso à precipitação é a solubilização, ou seja, o precipitado sofre dissolução e existe apenas uma fase presente, uma solução sólida supersaturada.

3 – Materiais e Métodos

O presente trabalho iniciou com o estudo da viabilidade da produção de ligas Nb/Al “in situ”, através da comparação entre as características do revestimento produzido a partir da mistura de pós com uma liga fundida e triturada de mesma composição química. Para minimizar a quantidade de elementos no revestimento, provenientes do substrato, devido às elevadas diluições esperadas em consequência da reação exotérmica de formação dos aluminetos, utilizou-se o aço de baixo teor de Carbono ABNT1020, constituído basicamente de Fe e C. O aço inoxidável não foi utilizado como substrato devido à variedade de elementos presentes em sua composição química. Como o substrato tem forte influência sobre os revestimentos, esta diversidade de elementos que iria difundir para o revestimento prejudicaria o entendimento das fases desenvolvidas. O fato do aço carbono ABNT 1020 apresentar basicamente Fe e C em quantidades significativas, faz com que apenas a influência destes dois elementos estranhos à mistura depositada possa alterar o sistema. O efeito dos elementos Fe e C nos revestimentos foi analisado separadamente, através da adição de Fe na mistura a ser depositada e pela variação do teor de C do substrato. Na sequência, foi realizada a análise do efeito do teor de Alumínio nos revestimentos. Estes revestimentos foram ainda testados quanto à sua estabilidade, através da exposição à temperatura.

Para avaliar as relações entre as características de revestimentos obtidos “in situ” com os processados pela deposição de uma liga fundida e triturada, foram realizados depósitos partindo da mesma composição química, Nb40%wtAl. A proporção da mistura de pós foi medida em peso e a composição química da liga fundida na forma de pó fornecida pelo fabricante. Os depósitos foram obtidos através da técnica de deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA) visando obter revestimentos homogêneos e com união metalúrgica com o substrato.

O estudo do efeito dos elementos Fe e do C no revestimento Nb-Al foi realizado através da deposição de uma mistura da liga fundida e triturada

Materiais e Métodos

Nb40%wtAl com pó de Ferro processada sobre dois aços com diferentes teores de carbono ABNT1020 e ABNT 1045, com duas intensidades de corrente distintas, 100 e 120A, visando a obtenção de diferentes níveis de diluição.

O efeito do teor de Al nos revestimentos desenvolvidos foi avaliado pela deposição de misturas de pós com teores de Al de até 60%wt.

Para validar o desempenho dos depósitos de NbAl “in situ” em relação à liga fundida e triturada bem como dos depósitos processados pela variação do teor de Al, os revestimentos foram expostos às temperaturas de 600°C e 800°C, em forno a ar, sem atmosfera protetora. Para avaliar a estabilidade, foram realizadas medidas de microdureza e avaliação da microestrutura.

3.1. Processamento

Antes da deposição, as matérias primas, a liga fundida e triturada Nb40%wtAl, os pós de Nb e Al e a mistura da liga fundida e triturada Nb40%wtAl com pó de Fe, foram caracterizadas através de ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de difração por raio-X.

Os diferentes materiais foram depositados na forma de um cordão único, sem pré-aquecimento do substrato, pelo processo de deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA), equipamento do fabricante Deloro-Stellite, modelo 300M Stellite, instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR, figura 3.1.



Figura 3.1 – Equipamento de Plasma por Arco Transferido, modelo 300M Stellite, instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.

Os parâmetros de processamento utilizados foram:

- Fluxo de gás de plasma: Ar 2,0 l/min;
- Fluxo de gás de proteção: Ar 15 l/min;
- Fluxo de gás de alimentação: Ar 2,0 l/min;
- Distância tocha/ substrato: 10 mm;
- Velocidade de avanço: 10 cm/min;
- Taxa de alimentação constante em volume, garantindo desta forma a presença da mesma quantidade de material de adição no arco, independente da densidade dos pós utilizados na mistura.

Para o processamento dos revestimentos a partir da mistura de pós de Nb e Al e da liga fundida e triturada, ambos com tamanho de partículas entre 100 e 200# (80 e 150 μ m), foi utilizada uma intensidade de corrente de 170A. A mistura e a liga fundida contendo teores idênticos de Alumínio, 40%wtAl, foram depositados sobre uma placa de aço carbono ABNT 1020 de dimensões 10mm x 5mm x 1,2mm. Antes da deposição, a mistura de pós Nb/Al foi homogeneizada em um

Materiais e Métodos

misturador pelo período de uma hora. Ambos os materiais de adição foram secados em estufa, a uma temperatura de 50°C, pelo período de 24 horas.

Os revestimentos obtidos a partir da mistura em peso de 60% de pó de Ferro com 40% da liga fundida Nb40%wtAl, cujo tamanho de partículas situava-se na faixa de 100 a 200#, foram realizados com duas intensidades de corrente distintas, 100 e 120A, sobre placas de aço carbono de composições químicas distintas, ABNT 1020 e ABNT 1045, de dimensões 10mm x 5mm x 1,2mm. A composição química dos substratos utilizados é mostrada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química dos substratos de aço carbono ABNT1020 e ABNT1045. (CHIAVERINI, 1986)

	C	Mn	P	S	Fe
ABNT 1020	0.17 – 0.24	0.25 – 0.60	0.04 (max.)	0.05 (max.)	Bal.
ABNT 1045	0.43 – 0.50	0.60 – 0.90	0.04 (max.)	0.05 (max.)	Bal.

Antes da deposição os pós foram misturados por uma hora e em seguida secados em estufa pelo período de uma hora, a uma temperatura de 110°C. Esta maior temperatura em relação ao primeiro lote depositado, mistura de pós e liga fundida e triturada Nb40%wtAl, foi realizada no sentido de minimizar eventuais impactos da característica higroscópica do Al e do Nb, já verificada em estudo anterior (D'OLIVEIRA et.al, 2006), sobre o escoamento de misturas contendo Nb.

Para analisar a eficiência do procedimento de desenvolvimento de ligas “in situ” através da variação do teor de Al da mistura, foi realizado o mapeamento do sistema Nb-Al. Os pós de Nb e Al foram misturados nas proporções: Nb10%wtAl, Nb20%wtAl, Nb40%wtAl, Nb60%wtAl. A intensidade de corrente utilizada foi de 170A, já utilizada na avaliação do desenvolvimento de ligas “in situ”, 170A. Os depósitos foram realizados sobre substratos de aço carbono ABNT 1020 de dimensões 10mm x 5mm x 1,2mm. Foram preparadas 200g de mistura para cada composição química e o tamanho das partículas misturadas situavam-se entre 100 e 200 #. Antes da deposição, cada uma das ligas foi misturada por uma hora e depois secada em estufa a 50°C pelo período de 24 horas.

Os substratos de todos os conjuntos de experimentos foram preparados de maneira idêntica, passando por um processo de limpeza por jateamento com

sílica.

3.2. Caracterização dos revestimentos

Aspecto Geral

A avaliação inicial dos revestimentos foi em relação ao acabamento superficial ao longo do cordão, por inspeção visual, para a identificação de defeitos macroscópicos como trincas, porosidades, etc.

Dureza

A uniformidade ao longo dos cordões foi verificada pela medida de dureza (HRc) realizada na face dos cordões como depositados. Esta medida permite avaliar a uniformidade da dureza ao longo dos cordões.

Para isso foram realizadas seis identações, segundo o eixo longitudinal de cada cordão, distantes aproximadamente 8mm uma da outra. A primeira medida foi tomada a uma distância de aproximadamente 1,5mm do início do depósito, conforme esquema ilustrativo da figura 3.2. Os resultados apresentados são a média aritmética destas medições.

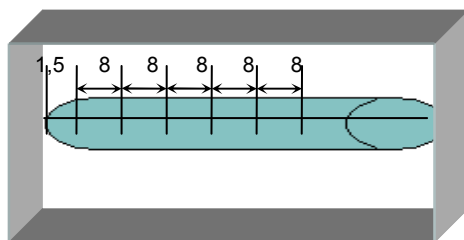


Figura 3.2 – Esquema ilustrativo da posição das identações dos ensaios de dureza HRc

Molhabilidade

A molhabilidade dos cordões foi avaliada através de sua geometria, pela medição da altura do reforço e da largura do cordão na seção transversal dos mesmos. Foram realizadas sete medidas de maneira randômica, em cada um dos cordões, com o auxílio de um paquímetro, conforme esquema ilustrado na figura 3.3. Os valores apresentados representam a média aritmética dos valores medidos.

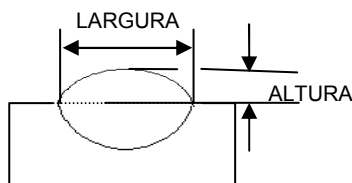


Figura 3.3 – Esquema da configuração de medição de largura e altura dos depósitos

Diluição

A diluição, entendida como a parcela do metal do substrato que participa no revestimento, foi calculada segundo o método das áreas (KOU,2002) tradicionalmente utilizado em soldagem. Este método pressupõe uma mistura homogênea na poça de fusão, porém, deve-se observar que junto à linha de fusão o substrato terá maior influência. Uma precaução necessária envolve a precisão do ângulo de corte, que deve ser perpendicular ao cordão, pois qualquer desvio de perpendicularidade irá alterar a medida final. Segundo este método, a diluição é o quociente B/A , onde B é a área da seção transversal do substrato que fundiu durante a deposição e A é a área total do revestimento depositado, figura 3.4.

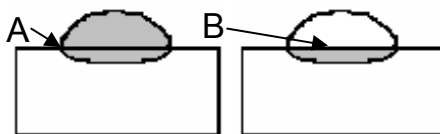


Figura 3.4. - Áreas utilizadas para o cálculo da diluição

A equação 3.1 foi utilizada neste cálculo:

$$\% \text{ DILUIÇÃO} = \frac{B}{A} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

As áreas A e B foram medidas com o auxílio do software de aquisição e análise de imagens “Image Pro plus”.

Microdureza

A homogeneidade dos depósitos em sua seção transversal foi obtida pela análise dos perfis de microdureza Vickers com carga de 4,9N. Para estes ensaios, foram retiradas do meio do cordão duas amostras de 8mm de espessura,

Materiais e Métodos

conforme mostra a figura 3.5.

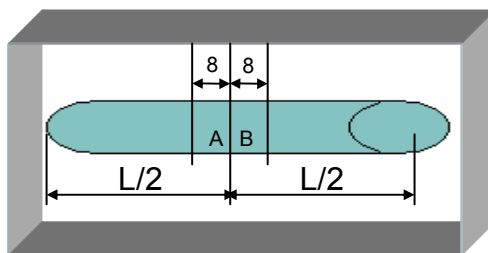


Figura 3.5 – Esquema ilustrativo do local onde foram retiradas amostras para realização dos ensaios de microdureza e análise de microestrutura

Uma das amostras foi seccionada ao longo do eixo longitudinal do cordão, parte A. Esta amostra foi embutida à quente e utilizada para a obtenção dos perfis de microdureza. O corte longitudinal foi realizado para evitar as diferenças de distância da superfície que aconteceriam na superfície convexa do corte transversal, conforme figura 3.6.

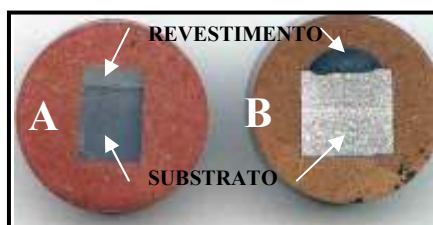


Figura 3.6 – Amostras “A” e “B” mostrando as superfícies onde foram realizados os ensaios de microdureza e a análise de microestrutura, respectivamente

Valores de microdureza têm sido largamente utilizados na avaliação de revestimentos obtidos por PTA, como por exemplo, na otimização de parâmetros de deposição de superligas de Ni e Co em situações com geometrias críticas (GATTO et al 2004), na avaliação da resistência ao desgaste e à abrasão de ligas do sistema FeCrB (KIM et al, 2001) e na otimização de parâmetros de processamento com o objetivo de aumentar a dureza de um aço ferramenta de denominação comercial “Calmax”, através de refusão por PTA (BOURITHIS et al 2002).

Materiais e Métodos

Microestrutura

A secção transversal, parte (B), também foi embutida à quente e utilizada na identificação das microestruturas, conforme figura 3.6.

As amostras preparadas para identificação da microestrutura foram limpas com o auxílio de ultra-som após terem sido lixadas de acordo com a seguinte seqüência de lixas de carboneto de silício: 180, 220, 320, 400, 600 e 1200. As amostras foram então polidas utilizando-se uma solução de água destilada com partículas de 4 μ m de Alumina. O ataque químico por imersão utilizado para revelar a microestrutura foi uma solução de 2,5 ml HNO₃; 2,5 ml HCl e 0,5 g de ácido pícrico em 100ml de álcool por 22s (PETZOW, 1978). A microestrutura foi analisada em microscópio óptico (M.O.) e eletrônico de varredura (M.E.V.). As análises semi-quantitativas de composição química por EDS foram realizadas juntamente com o M.E.V para cada fase e considerando os elementos Ferro, Nióbio e Alumínio.

Foram realizados também ensaios de difração por Raio-X (Cu K α) na face dos depósitos para identificar as fases presentes em cada um dos revestimentos, processados com a liga fundida e triturada Nb40%wtAl, a partir das misturas de pós Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl, Nb+60%wtAl e para a mistura da liga Nb40%wtAl com pó de Fe.

Os revestimentos processados a partir da deposição da liga fundida e triturada Nb40%wtAl, e a partir das misturas de pós Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl, Nb+60%wtAl também foram analisados por X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS).

3.3. Análise da estabilidade térmica

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos revestimentos contendo Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl, Nb+60%wtAl, depositados sobre substratos de aço carbono ABNT 1020 de dimensões 10mm x 5mm x 1,2mm com intensidade de corrente de 170A, foram retiradas duas amostras de cada um dos depósitos, conforme mostra o esquema da figura 3.7.

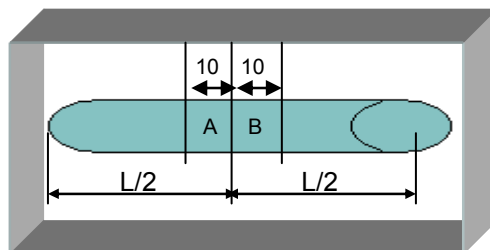


Figura 3.7 – Esquema mostrando a posição de onde foram retiradas as amostras “A” e “B” para a realização do tratamento térmico

Uma amostra (“A”) foi submetida a uma temperatura de 600°C pelo período de seis horas e em seguida resfriada abruptamente em água. Outra amostra (“B”) foi submetida a uma temperatura de 800°C pelo período de seis horas e também resfriada em água.

Também foram realizados ensaios de exposição a altas temperaturas em amostras obtidas pela deposição da liga fundida e triturada Nb40%wtAl para analisar se o comportamento deste revestimento é similar ao revestimento obtido pela mistura de pós de mesma composição química.

Estas temperaturas foram escolhidas pois estão próximas às temperaturas de serviço, como por exemplo, as encontradas em unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking), onde ocorre a quebra de moléculas pesadas para dar origem a produtos mais nobres, como gasolina e GLP. A quebra da cadeia de hidrocarboneto ocorre durante o contato da carga de gasóleo com o catalisador, a temperaturas entre 500 e 700 °C (PENTEADO et.al., 2003).

4 – Resultados e Discussão

4.1. Desenvolvimento da liga “in situ”

O desenvolvimento “in situ” de revestimentos Nb-Al iniciou pela avaliação da eficiência do procedimento adotado na formação de revestimentos intermetálicos partindo da mistura de pós. Foi feita a comparação de revestimentos processados com misturas de pós de Nb e de 40wt%Al e com a liga fundida e triturada de mesma composição química, figura 4.1.

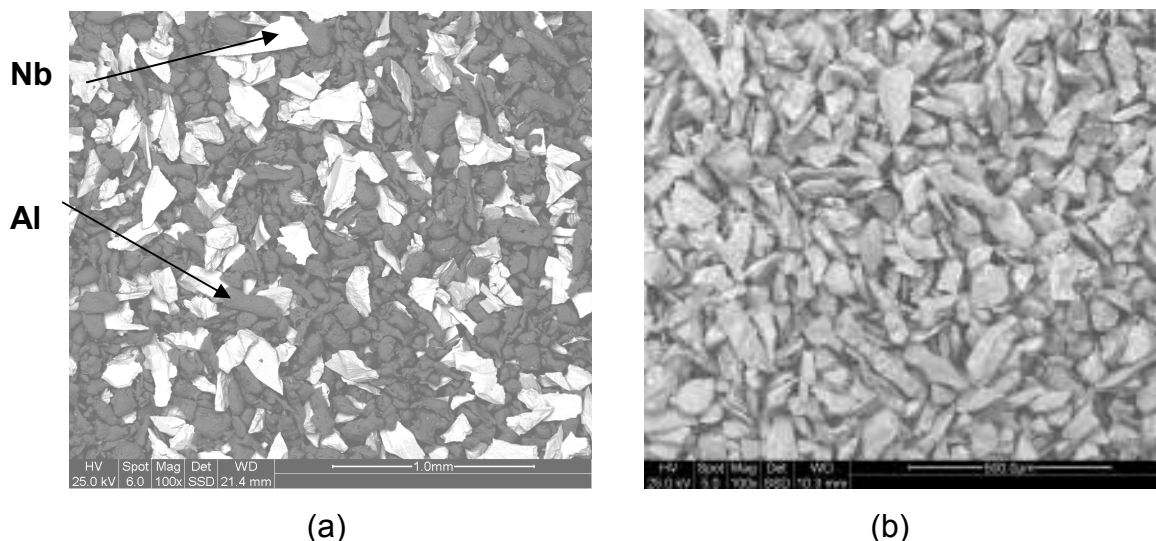


Figura 4.1. - Micrografias dos pós a serem depositados: (a) mistura de pós elementares de Nb e Al e (b) liga fundida e triturada de mesma composição química, Nb40%wtAl

A mistura de pós de Nb e Al apresenta dois tipos de partículas, as escuras, menos densas, de Al, que apresentam dimensões menores e formas mais arredondadas. As partículas mais claras e mais densas, de Nb, que são maiores e apresentam formas poligonais com muitas arestas. Embora as partículas de Nb apresentem dimensões um pouco maiores que as de Al, e considerando-se a diferença significativa de densidade entre estes dois elementos (Nb 8,57g/cm³ e Al 2,70g/cm³), a mistura apresenta homogeneidade. A dimensão das partículas

Resultados e Discussão

variou entre 100 a 200 μm . Admite-se aqui a presença de filmes de óxido de Nb e Al ao redor das partículas, devido à grande tendência de oxidação destes elementos. Estes óxidos não foram identificados pelo Raio-X provavelmente por estar presente em pequenas quantidades.

A liga fundida e triturada, por sua vez, apresenta morfologia poligonal, com arestas, sendo sua coloração cinza clara permeada por veios mais claros. A dimensão das partículas variou de maneira igual ao observado para a mistura de pós, entre 100 a 200 μm .

O resultado do ensaio por difração de raio-X para os dois materiais de adição, mistura de pós e liga fundida e triturada, figura 4.2., mostram que a liga fundida é formada pelos compostos intermetálicos NbAl_3 e Nb_2Al , e a mistura de pós pelos elementos Nb e Al, confirmando as condições iniciais de natureza distinta dos materiais de adição.

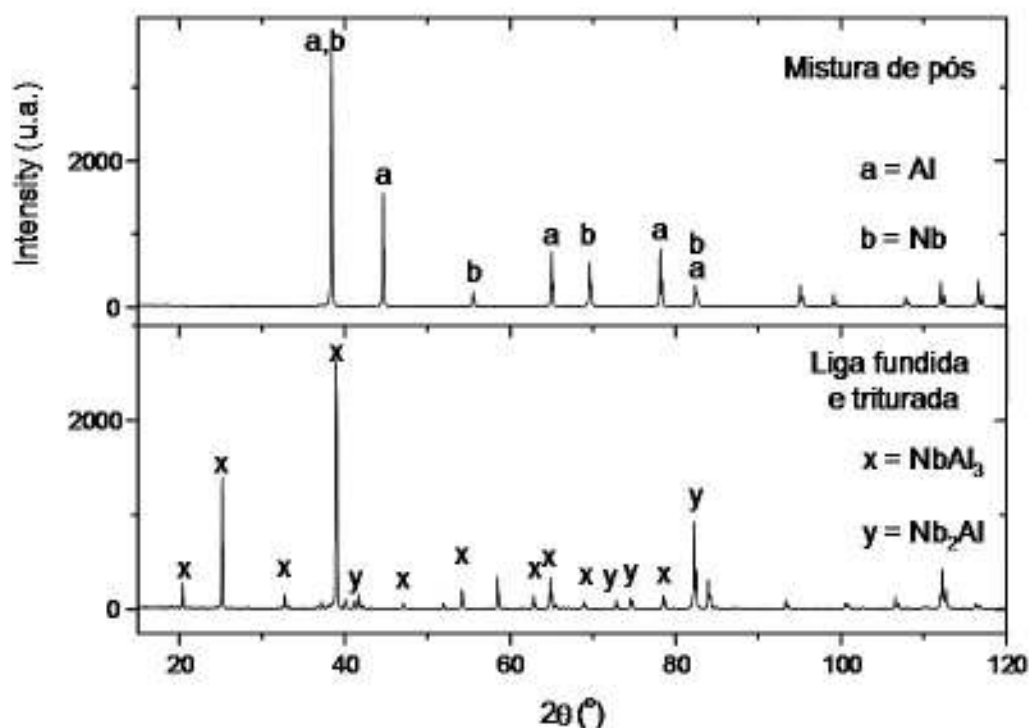


Figura 4.2. – Resultado do ensaio de difração por raio-X comprovando a diferente natureza dos pós a serem depositados: (a) mistura de pós elementares, formada por partículas de Nb e Al e (b) liga fundida e triturada, formada pelos intermetálicos NbAl_3 e Nb_2Al

A análise por inspeção visual mostrou que, tanto o cordão obtido pela deposição da liga fundida e triturada, quanto o cordão obtido através da mistura

Resultados e Discussão

dos pós elementares, apresentaram trincas transversais que se desenvolveram logo após a deposição, durante o resfriamento. A figura 4.3.(a) e (b) mostra o aspecto geral dos depósitos.

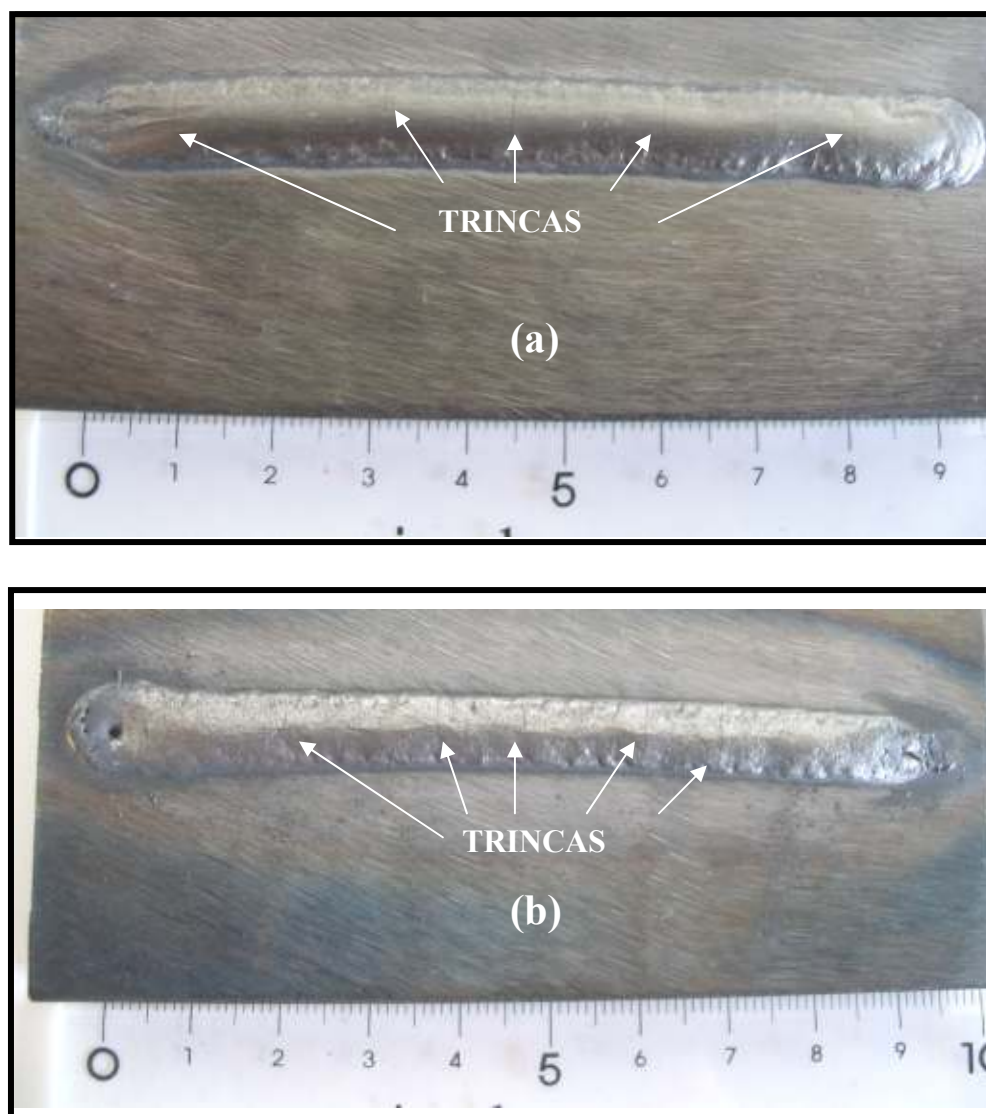


Figura 4.3. – Cordões de mesma composição química sobre substrato de aço carbono ABNT1020 para o revestimento (a) obtido pela deposição da mistura dos pós e (b) da liga fundida e triturada

Para esta composição química, é esperada a formação de intermetálicos, como por exemplo NbAl_3 e compostos de Fe, que são fases de baixa tenacidade, portanto, sujeitas a trincas. Os diferentes coeficientes de expansão térmica do material do revestimento e do substrato também podem contribuir para o

Resultados e Discussão

aparecimento de trincas.

A figura 4.4 mostra as durezas medidas no revestimento obtido a partir da deposição da mistura de pós ($66\text{HRc} \pm 1,2$) e no revestimento obtido pelo processamento da liga fundida e triturada ($65\text{HRc} \pm 0,8$). Ambos os revestimentos apresentaram elevada dureza e uniformidade ao longo dos cordões, esta representada pela pequena dispersão dos resultados. Não houve variação de dureza (1,5%) entre o revestimento obtido pela deposição da mistura de pós em relação ao processado a partir da liga fundida e triturada.

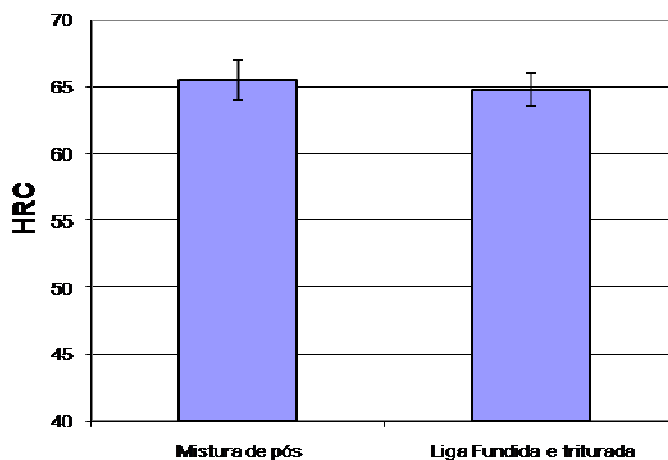


Figura 4.4.- Dureza Rockwell C dos depósitos obtidos pelo processamento da mistura de pós e da liga fundida e triturada de mesma composição química

A figura 4.5 (a) e (b) mostra as geometrias distintas entre o cordão depositado com a mistura dos pós e a liga fundida e triturada, respectivamente.

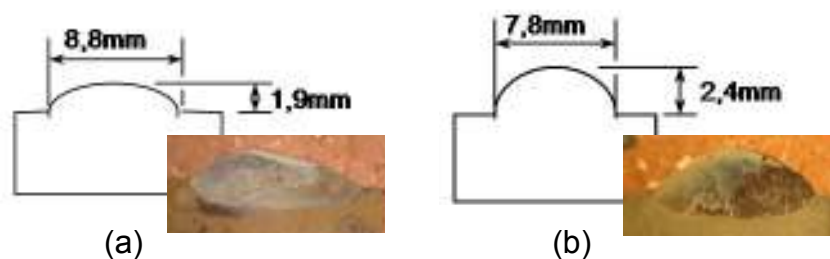


Figura 4.5– Esquema mostrando a geometria dos cordões depositados a partir (a) da mistura de pós e (b) da liga fundida e triturada de mesma composição química

O revestimento obtido pela mistura de pós apresentou maior molhabilidade, demonstrada pela maior largura e menor altura do depósito.

Resultados e Discussão

Os valores de diluição medidos para ambos os revestimentos, figura 4.6, são bastante elevados considerando-se a técnica de deposição utilizada, que prevê baixas diluições para revestimentos processados sobre aço Carbono (até 15%), 52% para o depósito obtido pela mistura de pós e 39% para o revestimento obtido pela deposição da liga fundida e triturada. A literatura mostra (HÁLLEN et.al, 1991) que para depositar por PTA um material que não apresenta energia exotérmica de formação, Fe15%wtCr, sobre um aço de baixo Carbono, a diluição é significativamente mais baixa (7%).

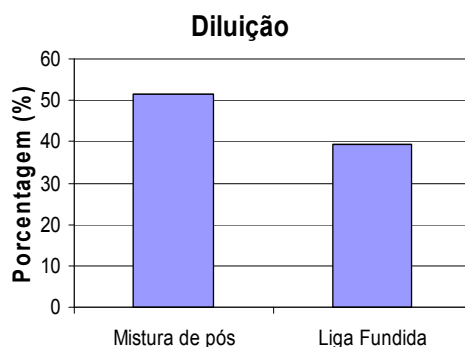


Figura 4.6 - Diluição dos depósitos processados a partir da mistura de pós e da liga fundida e triturada de mesma composição química

Os inesperados valores elevados de diluição, medidos em ambos os revestimentos, são consequência da reação exotérmica, que ocorre durante a formação de aluminetos (LEE et.al, 2000). A geração de grande quantidade de energia na forma de calor, como a que ocorre nestas reações exotérmicas, faz com que a poça de material fundido alcance uma temperatura mais elevada, ou então, permaneça por um período mais longo de tempo a uma determinada temperatura, resultando maior diluição. A diferença nos valores de diluição medidos para o revestimento obtido pela mistura de pós (45%) em relação à liga fundida e triturada (39%) pode estar associada à maior fluidez da mistura de pós, devido à geração de uma maior quantidade de energia durante a reação exotérmica, fazendo com que a poça permaneça por mais tempo no estado líquido, aumentando a diluição. Este aumento de fluidez também justifica a maior molhabilidade verificada para o revestimento obtido pela mistura de pós.

As energias envolvidas em reações exotérmicas são bastante elevadas e

Resultados e Discussão

alguns estudos mostram como esta grande quantidade de energia é aproveitada durante o processamento, como por exemplo, na síntese de intermetálicos ternários do sistema FeSiAl (SRITHARAN e MURALI, 2001) quando a mistura de pós é aquecida até temperaturas entre 570 e 680°C e subitamente, sem que haja um fornecimento extra de energia térmica, a temperatura aumenta até a faixa entre 891 e 1147°C.

A reação exotérmica libera uma quantidade tão grande de calor que permite até a produção de intermetálicos pelo processo “Self-propagating High-temperature Synthesis” (SHS), como mostram alguns estudos (CHUNG et.al, 2002) (GAUTHIER et.al, 2002), que apresentam a viabilidade da obtenção de intermetálicos Nb₃Al, Nb₂Al e NbAl₃ a partir de lâminas de Nb e Al.

Esta quantidade elevada de energia também pode ser aproveitada com outras finalidades, como por exemplo, para alterar propriedades mecânicas dos materiais, como resistência à fluência e resistência à fratura, como mostra o estudo realizado com ligas baseadas no sistema Nb₃Al, produzidas por “mechanical alloying” (DOLLAR e DYMEK, 2003).

A homogeneidade dos revestimentos em sua seção transversal foi também avaliada através de ensaios de microdureza, figura 4.7, que assim como os resultados dos ensaios de dureza Rockwell, apresentaram valores muito próximos.

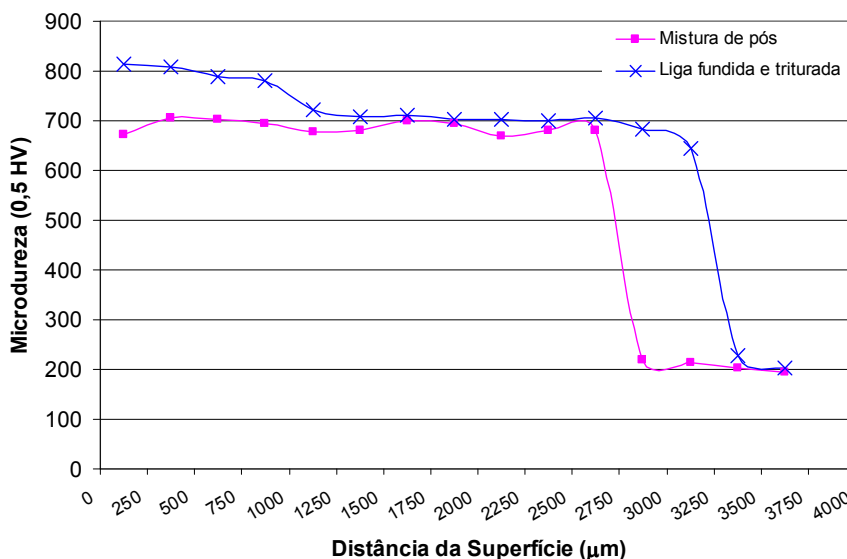


Figura 4.7.— Perfis de microdureza Vickers (HV0,5) dos depósitos processados a partir da mistura de pós e da liga fundida e triturada de mesma composição química, Nb40%wtAl

Resultados e Discussão

O revestimento obtido a partir da deposição da mistura de pós apresentou homogeneidade ao longo de todo seu perfil, ao contrário do revestimento obtido pela deposição da liga fundida e triturada, que apresentou dois patamares distintos de dureza, um mais elevado, 800HV, na camada mais externa do revestimento, e outro menor, 700HV, a partir da profundidade de 1250 μ m em direção ao substrato.

Uma análise da macroscópica da seção transversal do revestimento obtido pela deposição da liga fundida e triturada, figura 4.8, mostrou a existência de uma região distinta, próxima à superfície externa, associada ao patamar de elevada dureza. Esta região de maior dureza pode ter sido originada por uma diferença de densidade das partículas durante a deposição. As partículas menos densas permaneceram na superfície, originando uma região mais refinada na superfície do cordão. O aparecimento desta região não foi observado no revestimento obtido pela deposição da mistura de pós.

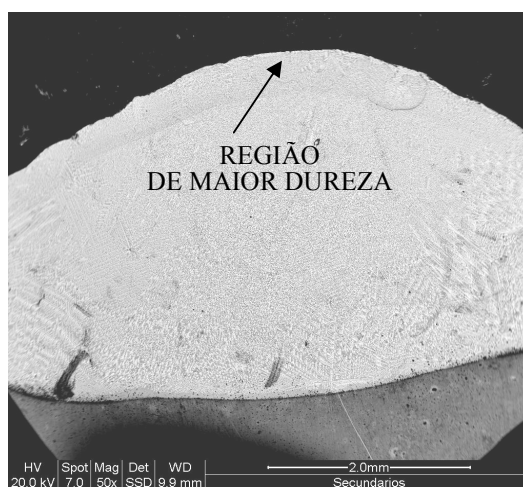


Figura 4.8.– Macroestrutura mostrando a região de maior dureza junto à superfície externa do revestimento obtido pelo processamento da liga fundida e triturada

Desconsiderando-se esta camada mais externa do cordão obtido pela deposição da mistura de pós (até 1125 μ m), os depósitos apresentaram valores muito próximos de patamares de microdureza, 687HV \pm 13 para o depósito obtido a partir do processamento da mistura de pós e 698HV \pm 22 para o depósito obtido a partir da deposição da liga fundida e triturada, independentemente da diferença

Resultados e Discussão

entre os valores medidos de diluição.

Estes resultados diferem do que é observado para a relação entre diluição e dureza na maioria dos casos. Superligas depositadas por PTA (YAEDU e D'OLIVEIRA, 2005), mostram maiores valores de microdureza quando a diluição é menor. Revestimentos soldados, a partir da liga NiCrBSi reforçada por carbeto de Tungstênio, produzidos por soldagem MAG, também mostram que maiores diluições acarretam em menores valores de dureza (BADISCH e KIRCHGAßNER, 2008). Porém, o que foi observado neste estudo não seguiu esta tendência, sugerindo que as características da liga desenvolvida, como fases presentes e sua distribuição, tenham maior influência sobre a microdureza do que a maior quantidade de elementos do substrato presente no revestimento devido à maior diluição.

A análise por difração de raio-X dos revestimentos, figura 4.9, confirmou o desenvolvimento de intermetálicos “in-situ”, durante a deposição da mistura de pós de Nb e Al. Verifica-se a significativa participação do substrato independentemente da condição do material de Adição.

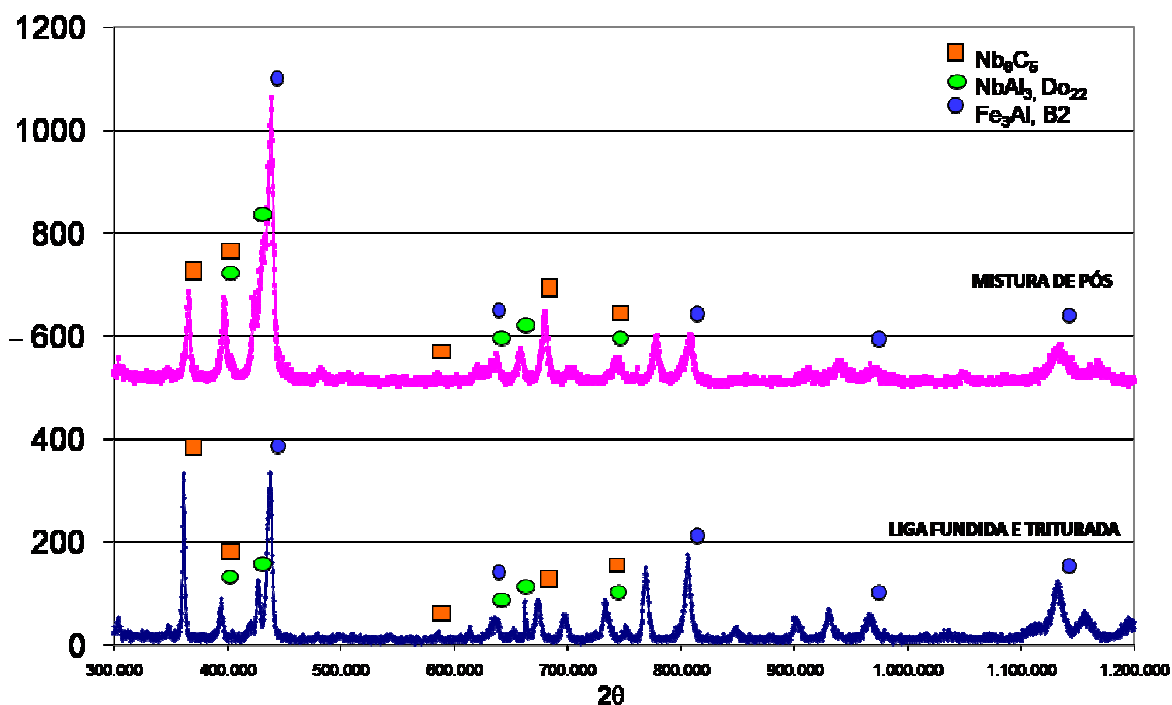


Figura 4.9 – Identificação das fases obtidas por difração de raio-X para o revestimento obtido a partir da deposição da mistura de pós e da liga fundida e triturada.

Resultados e Discussão

Todas as análises de difração por raio-X foram realizadas com a amostra fixa durante a varredura θ - 2θ , não sendo possível portanto quantificar as fases presentes, devido à presença de texturas, esperadas em virtude do escoamento de calor direcionado durante a deposição. Observa-se também que ainda restam alguns picos sem identificação, no entanto, a presença de três (3) a cinco (5) picos para cada fase é considerado suficiente para sua identificação (HALLIDAY D.e RESNICK,1991).

As fases desenvolvidas foram idênticas para os revestimentos processados a partir da mistura de pós de Nb e Al e para a liga fundida e triturada, o que está de acordo com a similaridade dos valores medidos de microdureza: NbAl₃, de estrutura cristalina DO₂₂, Fe₃Al, de estrutura B2, e o carbeto Nb₆C₅, sugerindo que a grande influência do substrato resultou na formação do intermetálico de Ferro, Fe₃Al e também dos carbetos Nb₆C₅.

O fato dos elementos Nb e Fe apresentarem a mesma estrutura cristalina (CCC), e características muito próximas, como densidades (Nb 8,57g/cm³ e Fe 7,87g/cm³) (DONACHIE e DONACHIE, 2002), eletronegatividades (Nb 1,6 e Fe 1,8) e dimensões atômicas (Nb 145pm e Fe 140pm) (ASM HANDBOOK, 1992), facilita a difusão destes átomos, permitindo afirmar que se formam intermetálicos complexos, ricos em Nb, (Nb,Fe)Al₃, e ricos em Fe, (Fe,Nb)₃Al, de mesma estrutura cristalina, DO₂₂ e B2, que seus compostos puros.

A fase Nb₂Al, presente na liga fundida e triturada, antes da deposição, não foi identificada nos revestimentos, confirmando ter havido fusão total do material de adição e o desenvolvimento de novas fases, dependentes da composição química da poça de fusão.

A maior entalpia negativa de formação do intermetálico NbAl₃ em relação aos outros intermetálicos do sistema Nb-Al, -41,5 KJ/mol de átomos (COLINET e PASTUREL, 1997), -40K KJ/mol de átomos (MESCHEL e KLEPPA, 1993), -32,5 KJ/mol de átomos (SHILO et.al, 1982), conforme mostra a tabela 4.1, influenciou de forma decisiva o desenvolvimento desta fase, independentemente da sua forte dependência com a estequiometria (BEJARANO,1993).

Resultados e Discussão

Tabela 4.1 – Entalpias de formação dos intermetálicos puros Nb_3Al (A15), Nb_2Al (s) e NbAl_3 (DO_{22}), segundo diversos autores.

Entalpia de formação (kJ/ mol de átomos)	COLINET e PASTUREL	MESCHEL e KLEPPA	SHILO et.al.
Nb_3Al	-19,0	-13,7	-19,3
Nb_2Al	-24,9		-25,0
NbAl_3	-41,5	-40,5	-32,6

A outra fase identificada, Fe_3Al , tem sua formação favorecida para grandes quantidades de Fe, teores de Al variando entre 7,5 e 15%at e de Nb variando entre 5 e 10%at. (PALM, 2008). Estas condições deviam estar presentes na poça líquida favorecendo o desenvolvimento desta fase.

As figuras 4.10. e 4.11. apresentam as microestruturas da seção transversal dos revestimentos associadas aos resultados semi-quantitativos de composição química por EDS das fases presentes, para os depósitos obtidos a partir da mistura de pós e a partir da liga fundida e triturada, respectivamente.

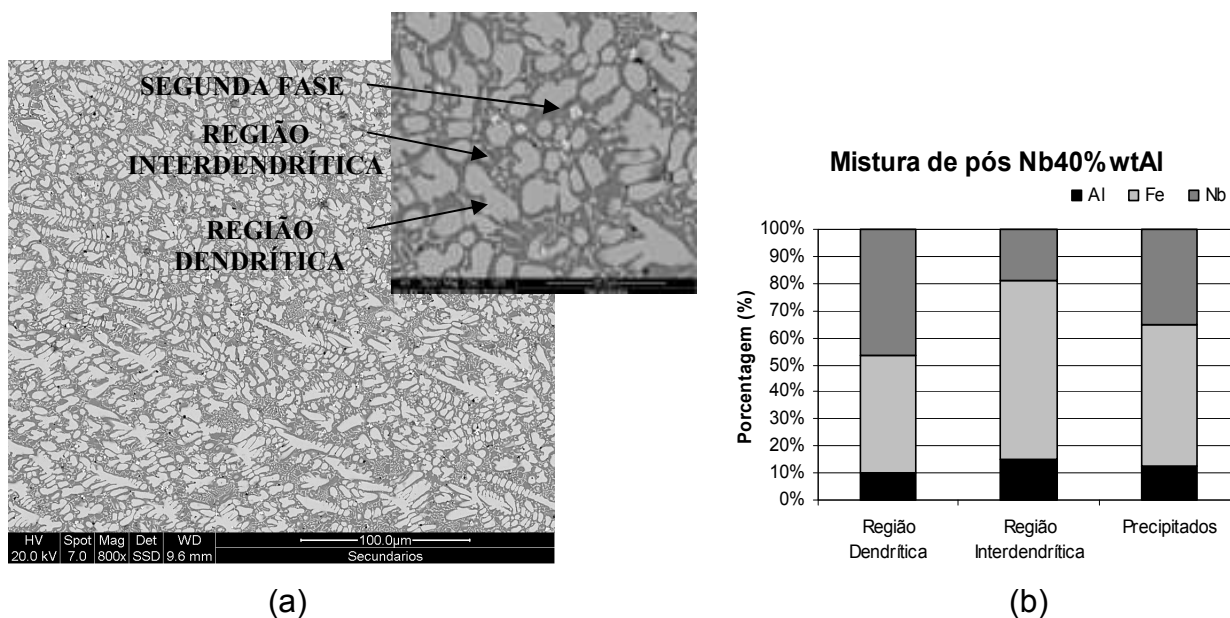


Figura 4.10.– Microestruturas mostrando uma visão geral e detalhada da seção transversal do revestimento processado a partir da mistura de pós (a), associado ao resultado da análise semi-quantitativa de composição química por EDS (b).

Resultados e Discussão

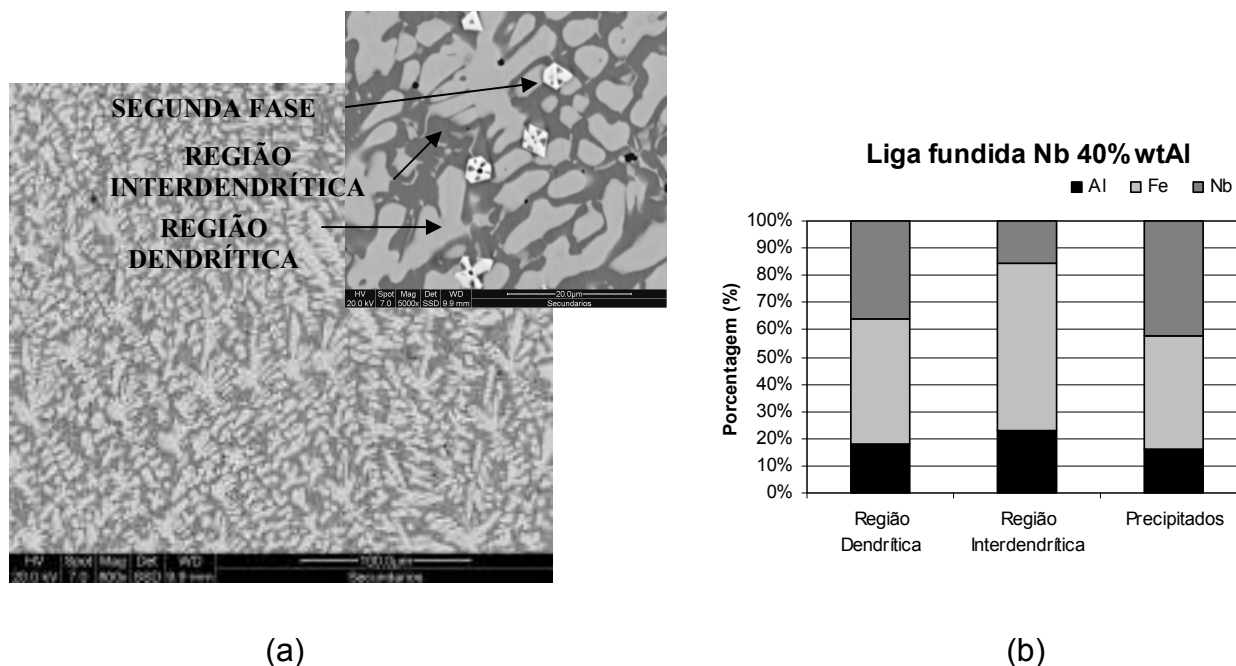


Figura 4.11.— Microestruturas mostrando uma visão geral e detalhada da seção transversal do revestimento processado a partir da liga fundida e triturada (a), associado ao resultado da análise semi-quantitativa de composição química por EDS (b).

Foram identificadas estruturas dendríticas de solidificação para ambos os depósitos, mostrando que a segregação que resulta no superesfriamento constitucional teve maior influência no desenvolvimento da estrutura que o aumento de temperatura causado pela reação exotérmica. A reação exotérmica de formação de aluminetos tem como consequência um aumento da temperatura na frente de solidificação. Este aumento de temperatura acarreta em diminuição do gradiente de temperatura entre a fase sólida e o líquido na frente de solidificação, favorecendo a solidificação colunar ou planar.

Os elevados valores de diluição que implicam na presença de elevados teores de Fe em todas as fases corrobora a existência de intermetálicos complexos ao invés das fases puras.

Assumindo que os compostos intermetálicos formados mantêm as principais características dos compostos puros, NbAl_3 (DO_{22}) e Fe_3Al (B2), para os intermetálicos ricos em Nb e Fe, respectivamente, o desenvolvimento de dendritas ricas em Nb está de acordo com o maior ponto de fusão esperado para esta fase, (1660°C), em relação ao composto rico em Fe (660°C), (ASM HANDBOOK, 1992).

Resultados e Discussão

Os resultados da análise química semi-quantitativa (EDS) mostram que a fase rica em Nb, $(\text{Nb,Fe})\text{Al}_3$, corresponde à região dendrítica, pois, de acordo com os teores de Nb (45% para a mistura de pós e 35% para a liga fundida e triturada), Fe (45% para a mistura de pós e 50% para a liga fundida e triturada), e Al (10% para a mistura de pós e 15% para a liga fundida e triturada) medidos, esta região é rica em Nióbio. A fase rica em Fe, $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$, com os teores de Nb de 19% para a mistura de pós e 17% para a liga fundida e triturada, de Fe de 65% para a mistura de pós e 60% para a liga fundida e triturada, e de Al de 16% para a mistura de pós e 23% para a liga fundida e triturada, pode ser relacionada com a região interdendrítica, rica em Ferro.

A menor temperatura de fusão das fases ricas em Fe na região interdendrítica provoca o gradiente de temperatura que determina o superesfriamento constitucional desta fase que é a última a se formar.

Observa-se também um maior refino da estrutura obtida pela deposição da mistura de pós, conseqüência de uma maior taxa de nucleação, que também contribuiu para a maior diluição (52%) em relação ao revestimento obtido pela deposição da liga fundida e triturada (39%).

Os precipitados, pequenas partículas de coloração branca dispersas na matriz, estão presentes em ambos os revestimentos e foram identificados como sendo carbeto Nb_6C_5 . Estes carbeto estão presentes em menores dimensões no revestimento obtido pela deposição da mistura de pós. Neste revestimento, uma maior energia térmica proveniente da reação exotérmica poderia estar contribuindo para a dissolução parcial destes precipitados.

A grande afinidade entre o Nb e o C, este proveniente do substrato, dão origem à principal fase ordenada do sistema NbC, o carbeto Nb_6C_5 , que se forma mais facilmente, em uma faixa relativamente larga de temperaturas (526 e 1321°C) para proporções de átomos C/Nb entre 0,80 e 0,88 (GUSEV et.al., 2001).

Com o intuito de entender a afinidade dos diferentes elementos com o Nióbio, foram realizados ensaios de XPS nas superfícies do revestimento obtido pela deposição da mistura de pós e da liga fundida e triturada.

As figuras 4.12 e 4.13. mostram os resultados das deconvoluções para o

Resultados e Discussão

elemento Nb no revestimento processado a partir da mistura de pós com Nb+40%wtAl e a partir da liga fundida e triturada Nb40%wtAl, respectivamente.

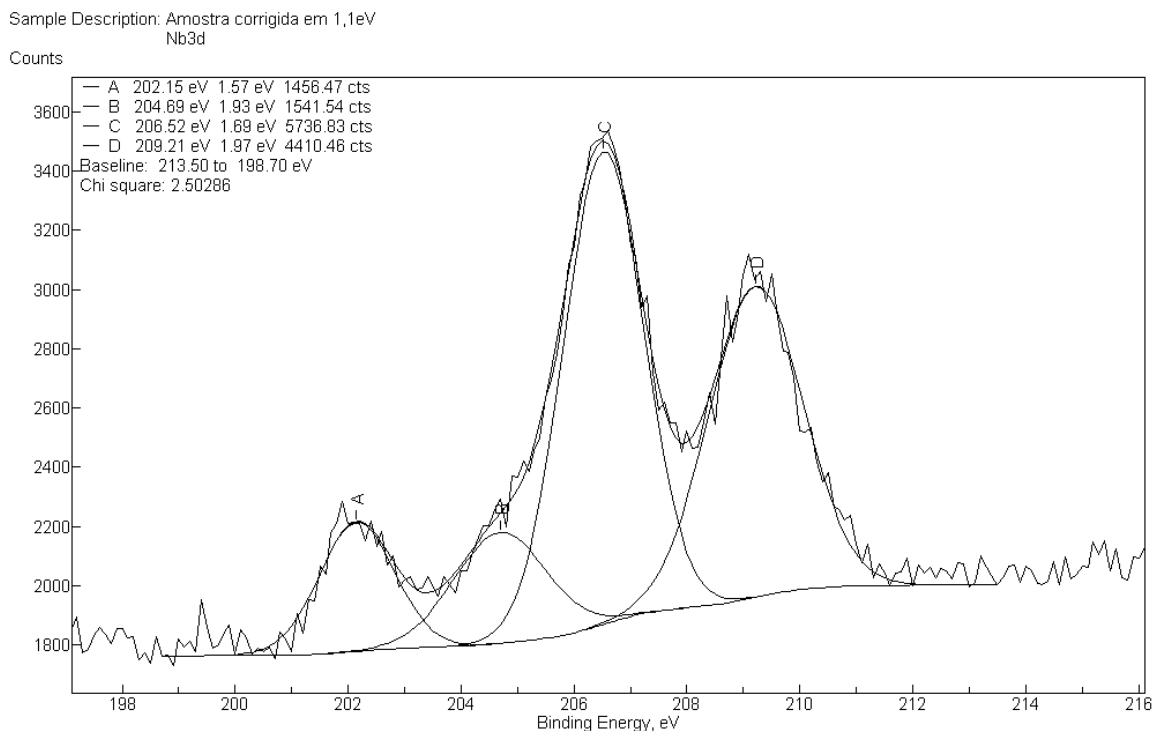


Figura 4.12. – Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb do revestimento processado a partir da mistura de pós Nb+40%wtAl.

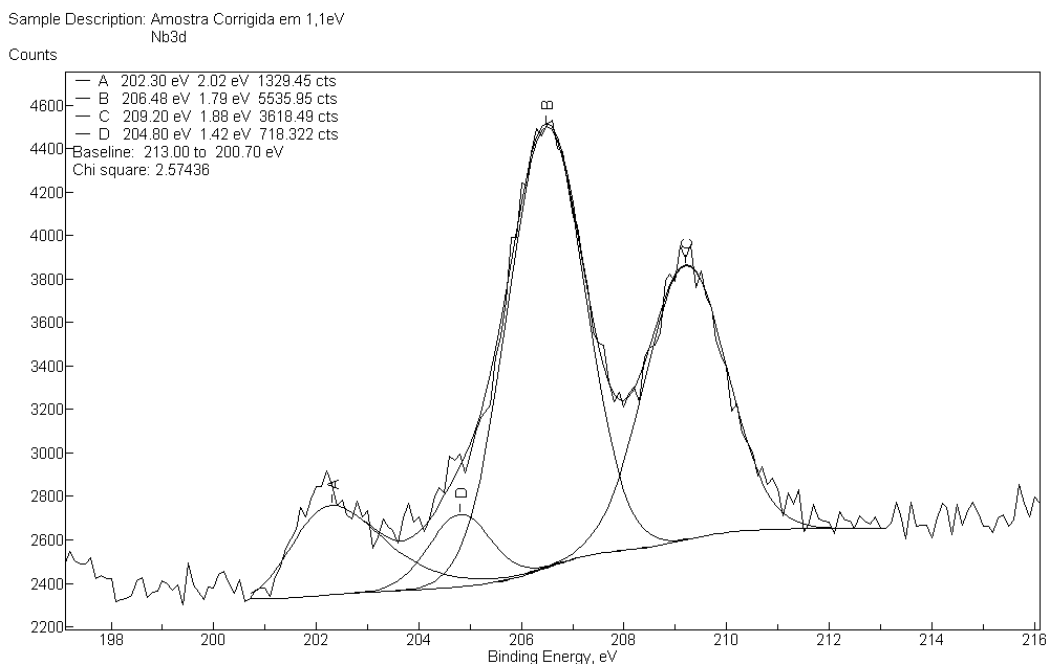


Figura 4.13. – Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb do

Resultados e Discussão

revestimento processado a partir da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.

Foram identificadas energias de ligação muito similares em ambos os revestimentos, tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Energias de ligação dos revestimentos processados a partir da deposição da mistura de pós Nb+40%wtAl e da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.

Material depositado	Energias de ligação			
Mistura de pós	202,15	204,69	206,52	209,21
Liga fundida e triturada	202,30	204,80	206,48	209,20

De acordo o NIST database (NIST, 2008), estas energias de ligação estão associadas á presença de Nb metálico e a diversos óxidos de Nb:

Energia de Ligação	Tipo de ligação
202±1eV	Nb metálico (202,5; 202,4; 202,2; 202,26 e 201,6) NbO _x /Nb (202,3) O ₂ /Nb (202,3)
204±1eV	NbO (204,70)
206±1eV	Nb ₂ O ₅ (206,60) NbO ₂ (206,1)
209±1eV	HO ₂ Nb ₂ O ₅ (209,9)

Os resultados confirmam a grande afinidade do Nióbio com o Oxigênio mostrando que, na superfície ocorrem apenas interações entre estes dois elementos, apesar da presença do Alumínio, que deveria reduzir a oxidação do Nb.

A semelhança entre as características dos revestimentos desenvolvidos mostra que é possível processar revestimentos a partir da mistura de pós com características muito próximas aos revestimentos obtidos a partir da deposição de uma liga fundida e triturada de mesma composição química. A diferença de diluição entre os revestimentos não alterou as fases presentes, os valores de

Resultados e Discussão

dureza e a morfologia dos revestimentos, observando-se apenas uma diferença de refino na estrutura. A maior temperatura da poça líquida durante o processamento a partir da mistura de pós é suportada pelos resultados, que mostram maior molhabilidade, maior diluição e menores dimensões dos precipitados para este revestimento.

4.2. Influência dos elementos Fe e C nas características dos revestimentos

No desenvolvimento de revestimentos soldados, conhecer o efeito do substrato é fundamental, pois este apresenta grande influência nas características finais dos mesmos. A análise do efeito dos principais elementos do substrato, Fe e C, nos revestimentos obtidos a partir das misturas de pós de Nb e Al é de grande importância, pois, a reação exotérmica de formação de aluminetos aumenta os valores de diluição e, conseqüentemente, a interação com o substrato.

O efeito do Ferro foi avaliado adicionando-se intencionalmente este elemento na mistura a ser depositada. Para avaliar o efeito do Carbono, proveniente do substrato, foram processadas amostras sobre substratos com teores distintos de C, ABNT 1020 e ABNT 1045. A interação com o substrato foi testada pela utilização de duas intensidades de corrente, 100 e 120A.

As duas intensidades de corrente foram utilizadas esperando um aumento da diluição com o aumento da intensidade de corrente, intensificando-se desta maneira a interação com o substrato. Espera-se que a maior quantidade de Carbono disponível no substrato de aço ABNT 1045 propicie a formação de maior quantidade de carbeto, elevando a dureza do revestimento. A literatura mostra (BERTHOD,2007) que a dureza cresce abruptamente, quase de forma parabólica, com o aumento do teor de Carbono, em ligas fundidas de Ni contendo carbeto de Cromo e de forma linear com o aumento da fração em volume destes carbeto. Um estudo realizado com aços acalmados mostra que a dureza aumenta com a quantidade de carbeto, sendo que o tipo do carbeto não influencia na dureza do material (KURATA e FUJII, 2003).

Resultados e Discussão

A figura 4.14 mostra a mistura de pós da liga fundida e triturada (Nb40%wtAl) com o Fe sinterizado.

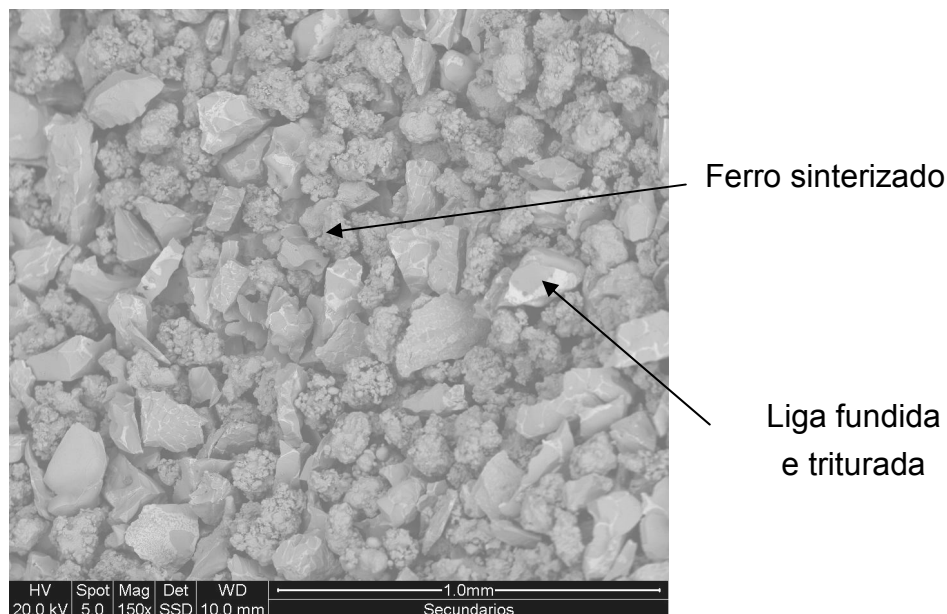


Figura 4.14. – Micrografia da mistura 60%wtFe e 40%wt liga fundida (Nb40%wtAl)

As partículas menores e rugosas, correspondem ao pó de Ferro sinterizado, e as partículas maiores, com contornos poligonais permeadas por veios mais claros, contrastando com uma coloração mais escura, é a liga fundida e triturada de composição química Nb40%wtAl. Esta diferença de morfologia decorre do processo de fabricação dos pós, pois as partículas de Fe são sinterizadas e a liga Nb40%wtAl é fundida e posteriormente triturada, fragmentando-se.

A figura 4.15. mostra os cordões depositados sobre os dois substratos, ABNT1020 e ABNT1045, com as duas intensidades de corrente utilizadas, 100 e 120A. Cada cordão depositado mede aproximadamente 60mm de comprimento. Defeitos macroscópicos de soldagem como porosidades e trincas superficiais não foram observados em nenhum dos revestimentos, ou seja, a adição de Ferro aumentou a soldabilidade dos revestimentos, eliminando as trincas.

Resultados e Discussão

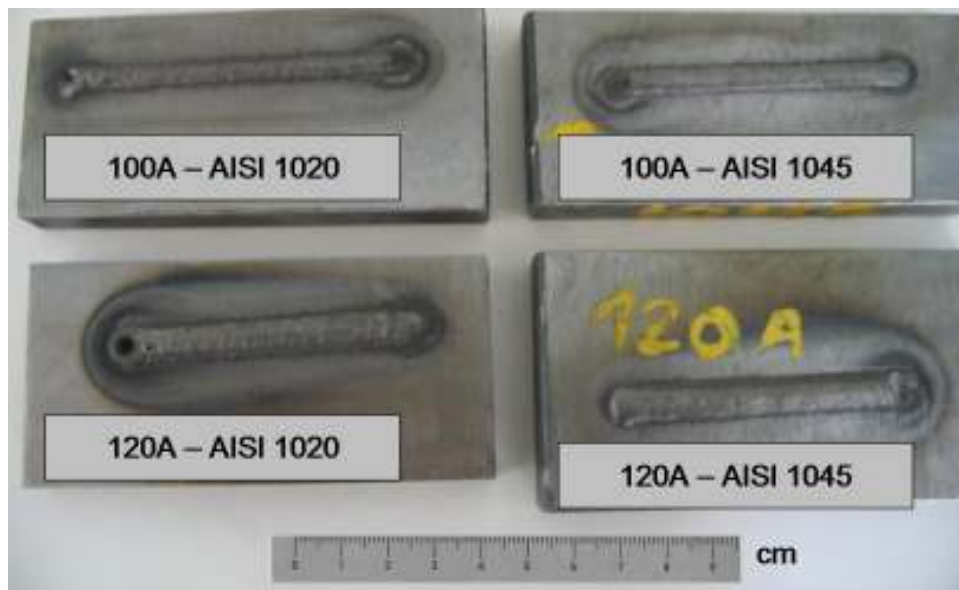


Figura 4.15. – Cordões obtidos pela combinação dos valores de intensidade de corrente de deposição (100 e 120A) e composição química do substrato (ABNT1020 e ABNT1045)

Os revestimentos processados com 100A apresentaram boa uniformidade ao longo do cordão, conforme se verifica através dos baixos valores do desvio padrão das medidas de macrodureza, $64\text{HRC} \pm 1,7$ para os revestimentos depositados sobre o aço carbono ABNT 1020 e $59\text{HRC} \pm 3,4$ para os revestimentos depositados sobre o aço carbono ABNT 1045, figura 4.16.

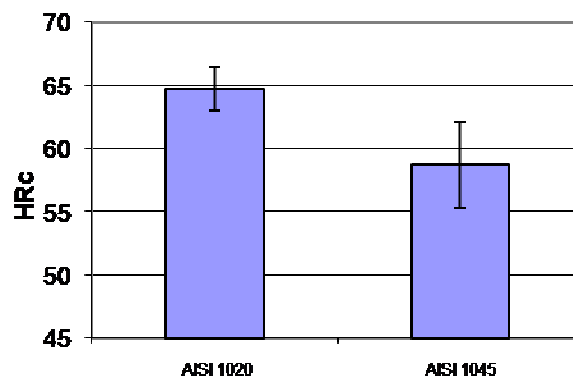


Figura 4.16 - Média dos valores de dureza para a intensidade de corrente de deposição de 100 A sobre os substratos ABNT1020 e ABNT1045.

Observa-se que houve uma queda de dureza no depósito que utilizou o substrato ABNT 1045. A maior disponibilidade de Carbono no substrato ABNT 1045, que propicia a formação de uma maior quantidade de carbeto, não aumentou a dureza sugerindo que o Níobio dissolvido nas fases é mais eficaz

Resultados e Discussão

como agente endurecedor do que quando associado ao Carbono, na forma de carbetos.

Os revestimentos processados com 120A apresentaram boa uniformidade ao longo do cordão apenas para os revestimentos depositados sobre o aço Carbono ABNT 1045, 58HRc \pm 4 pois para os revestimentos depositados sobre o aço Carbono ABNT 1020 os maiores valores do desvio padrão da dureza, 55HRc \pm 6, sugerem menor uniformidade, figura 4.17.

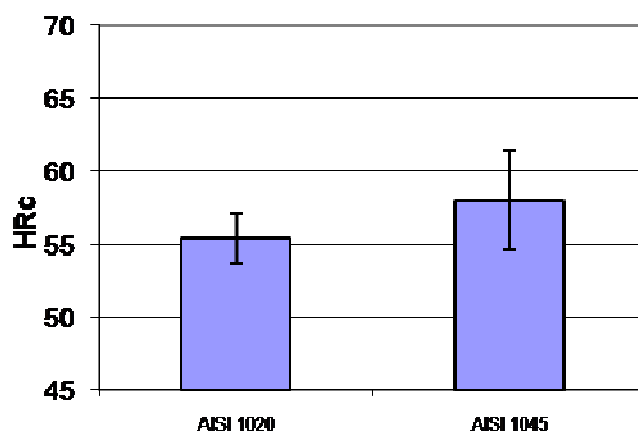


Figura 4.17 - Média dos valores de dureza para a intensidade de corrente de deposição de 120 A sobre os substratos ABNT1020 e ABNT1045.

Com o aumento da intensidade de corrente para 120A a previsão inicial de que uma maior disponibilidade de C propicia a formação de mais carbetos, aumentando a dureza do revestimento foi verificada.

A figura 4.18. apresenta a secção transversal dos revestimentos processados sobre os substratos, ABNT1020 e ABNT1045, para as duas intensidades de corrente utilizadas, 100 e 120A.

Resultados e Discussão

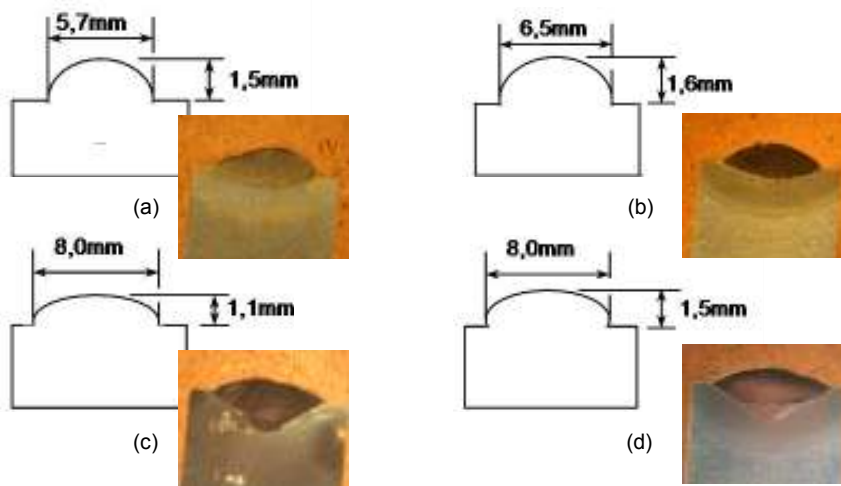


Figura 4.18 – Esquema mostrando a geometria dos cordões obtidos pela combinação dos valores de intensidade de corrente de deposição e composição química do substrato para (a) 100A sobre ABNT1020, (b) 100A sobre ABNT1045, (c) 120A sobre ABNT1020, (d) 120A sobre ABNT1045.

A maior largura dos cordões processados com a maior intensidade de corrente segue a previsão de que a temperatura do metal líquido tem relação direta com a molhabilidade, quanto maior a temperatura, maior a molhabilidade (KOU, 2002). Para cada um dos substratos utilizados, a menor intensidade de corrente produziu depósitos mais estreitos e mais espessos, com menor molhabilidade. A maior intensidade de corrente, 120A, produziu revestimentos menos espessos, de maior molhabilidade, pois a temperatura da poça líquida estava mais alta.

O processamento com maior intensidade de corrente, 120A, também apresentou maior penetração, 0,9mm e 1,1mm sobre os substratos ABNT 1020 e 1045, respectivamente, em comparação aos revestimentos obtidos com menor intensidade de corrente, 0,5 para o aço ABNT 1020 e 0,6 para o aço ABNT 1045, influenciando diretamente no aumento dos valores de diluição e justificando a queda de dureza observada pois mais elementos do substrato estão presentes no revestimento.

A figura 4.19. mostra os valores de diluição medidos nos revestimentos, em função da composição química dos substratos (ABNT1020 e ABNT1045) para as duas intensidades de corrente utilizadas durante a deposição (100 e 120A).

Resultados e Discussão

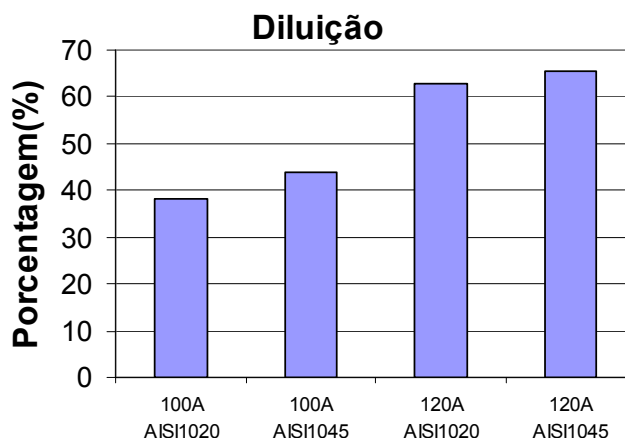


Figura 4.19 - Valores de diluição de cada cordão para as diferentes combinações de intensidade de corrente de deposição (100 e 120A) e composição química do substrato (ABNT1020 e ABNT1045)

Novamente, observam-se valores de diluição bastante elevados. Os revestimentos processados com intensidade de corrente de 100A apresentaram menores valores de diluição para ambos os substratos, 38% para ABNT1020 e 44% para ABNT1045, em relação aos revestimentos obtidos pela utilização da maior intensidade de corrente, 120A, 63% para ABNT1020 e 65% para ABNT1045. O ligeiro aumento da diluição verificado para os revestimentos processados sobre o aço de maior teor de Carbono, para ambas as intensidades de corrente, pode ter origem na reação exotérmica que ocorre durante a formação de carbetos de Nb (TSUCHIDA e AZUMA, 1997).

A menor intensidade de corrente implica em menor diluição (38% para ABNT1020 e 44% para ABNT1045) e conseqüente maior dureza ($64\text{HRc} \pm 1,7$ para ABNT 1020 e $59\text{HRc} \pm 3,4$ para ABNT 1045), em comparação com os depósitos obtidos com a maior intensidade de corrente (63% para ABNT1020 e 65% para ABNT1045) de menor dureza ($55\text{HRc} \pm 5,9$ para ABNT 1020 e $58\text{HRc} \pm 3,7$ para ABNT 1045), independentemente do substrato. Estes valores de diluição estão de acordo com os valores medidos de dureza.

Esta tendência segue a literatura, que mostra que, para a liga ferrosa Fe15Cr depositada sobre aço de baixo Carbono (HÁLLEN et.al., 1998), a diluição aumenta com maiores valores de intensidade de corrente. O substrato também influencia nos valores de diluição, como mostra o estudo dos revestimentos obtidos pela deposição de uma liga de Cobalto, Stellite 1, por PTA, sobre

Resultados e Discussão

substratos distintos, aço de baixo Carbono ABNT 1020, aço inoxidável austenítico ABNT 304 e aço inoxidável martensítico ABNT 410 (D'OLIVEIRA et.al, 2002).

Considerando a influência do substrato para cada uma das intensidades de corrente utilizadas não foram observadas variações significativas de diluição sendo a maior variação observada nos revestimentos processados com a menor intensidade de corrente, cujos valores medidos de diluição foram de 38 e 44%, para os substratos ABNT1020 e 1045, respectivamente. Para a maior intensidade de corrente, 120A, a variação foi ainda menor, 63 e 65%, para os substratos de menor e maior teor de Carbono, respectivamente.

É interessante observar que as intensidades de corrente utilizadas nesta etapa, 100 e 120A, foram significativamente mais baixas do que a utilizada na análise comparativa entre revestimentos obtidos pela deposição de mistura de pós e pela liga fundida e triturada, 170A, e, no entanto, as diluições medidas nos revestimentos processados são similares ou mais elevadas do que as apresentadas pelos revestimentos processados com 170A, sugerindo que as fases presentes e sua distribuição influenciam fortemente a diluição e que a intensidade de corrente como um fator de processamento isolado não é determinante para definir um menor ou maior grau de diluição. A energia do sistema não provém apenas da fonte de calor, mas de outros fatores associados, como a reação exotérmica entre os elementos Fe+Al e Nb+Al, incentivadas pela presença do elemento Fe.

A figura 4.20. mostra os perfis de microdureza realizados na seção transversal dos revestimentos processados sobre os aços ABNT1020 e ABNT1045, em combinação com as duas intensidades de corrente utilizadas, 100 e 120A.

Resultados e Discussão

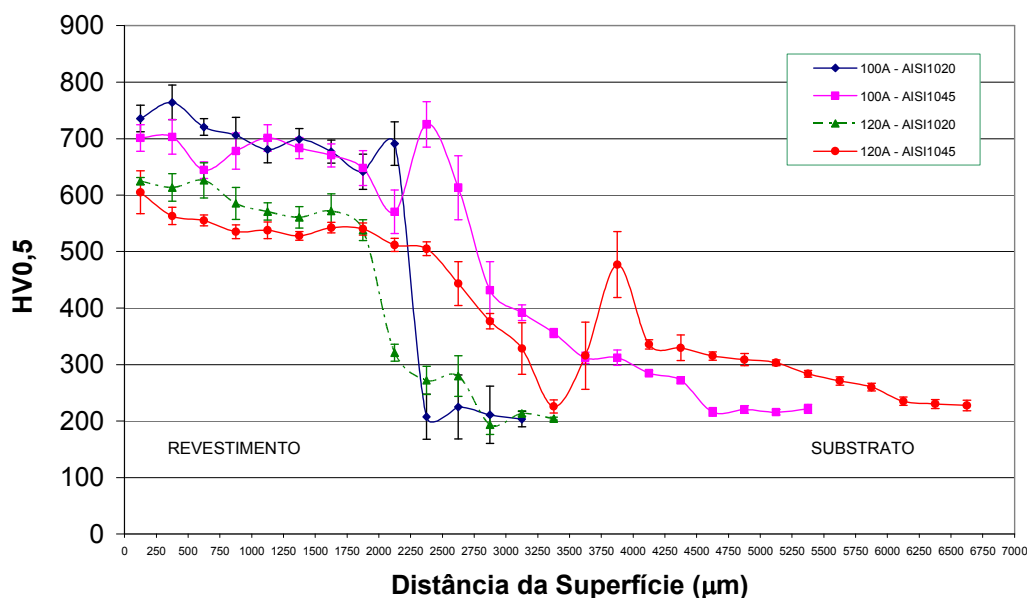


Figura 4.20. – Valores medidos de microdureza para os revestimentos obtidos com intensidade de corrente 100 e 120A, em combinação com ambos os substratos, ABNT1020 e ABNT1045

Para os revestimentos processados com 100 e 120A, independentemente do substrato utilizado, os valores de dureza apresentam uma queda gradativa em direção ao substrato, não sendo verificados patamares de dureza ao longo da seção transversal.

Os perfis mostram que os revestimentos obtidos com a menor intensidade de corrente, 100A, durante o processo de deposição apresentaram dureza média, 700HV, superior à média, 600HV, dos revestimentos depositados com intensidade de corrente maior, 120A. Esta tendência segue o que a literatura prevê para ligas ferrosas (HÁLLEN et.al., 1998) e superligas (BHARATH, 2008), processados por PTA, que maiores diluições implicam na diminuição dos valores de dureza.

Os picos de dureza observados na zona termicamente afetada (ZTA) dos revestimentos depositados sobre o substrato ABNT1045, para ambas as intensidades de corrente utilizadas, são decorrentes do ciclo térmico que provoca a transformação martensítica em aços temperáveis, como o ABNT1045, consequência do elevado teor de Carbono disponível aliado a um elevado gradientes de temperatura nesta região (SLUD et.al, 2000), (CORREIA e VILAR, 1995), (COLAÇO et.al., 1994).

As análises de difração por raio-X, figura 4.21, indicam a existência das

Resultados e Discussão

mesmas três fases para cada um dos revestimentos, independentemente do substrato e da intensidade de corrente utilizados: a fase intermetálica Fe_3Al , de estrutura cristalina B2, uma solução sólida de NbFe rica em Nióbio, $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$ e carbeto de composição química Nb_6C_5 .

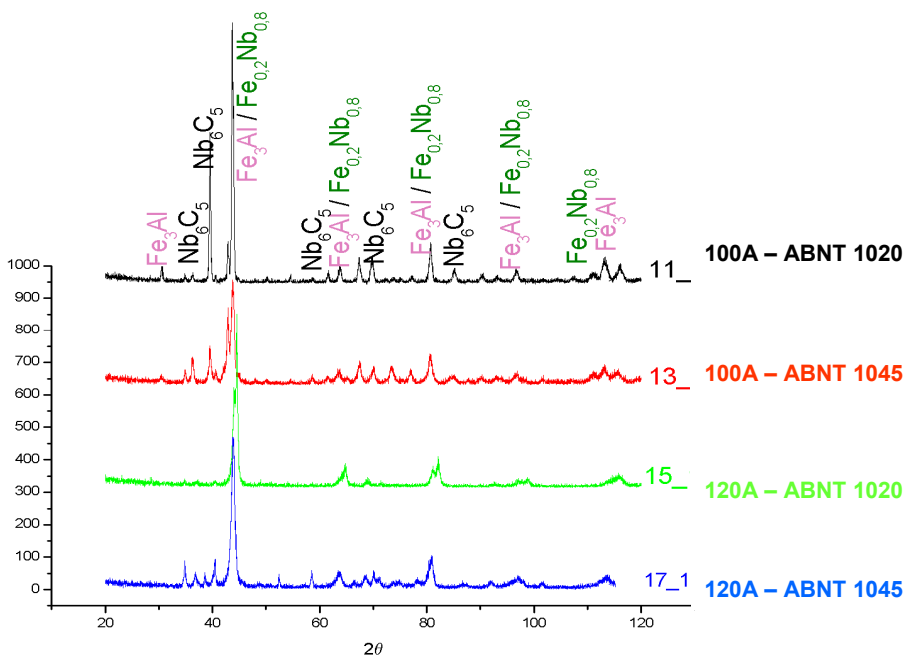


Figura 4.21.— Resultados dos ensaios de raio-X para os revestimentos obtidos com intensidade de corrente 100 e 120A, com ambos os ABNT1020 e ABNT1045.

Novamente, as similaridades das características intrínsecas dos átomos de Nb e Fe (DONACHIE e DONACHIE, 2002), (ASM HANDBOOK, 1992) permitem assumir a presença de átomos de Nb na fase Fe_3Al , assumindo a formação do intermetálico complexo rico em Fe, $(\text{Fe},\text{Nb})_3\text{Al}$.

Em relação ao revestimento depositado a partir da liga fundida e triturada, Nb40%wtAl, sem adição intencional de Fe, observa-se que as fases $(\text{Fe},\text{Nb})_3\text{Al}$ e os carbeto Nb_6C_5 se mantiveram e a fase $(\text{Nb},\text{Fe})\text{Al}_3$ não se desenvolveu, sendo identificada a solução $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$. O desenvolvimento da fase $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$, decorre da maior quantidade de Fe presente na poça líquida, quer intencionalmente adicionado quer proveniente do substrato, devido à diluição, fazendo com que a proporção de Al presente seja menor.

A análise da microestrutura desenvolvida e o resultado semi-quantitativo de

Resultados e Discussão

composição química por EDS estão apresentadas na figura 4.22., para os revestimentos processados sobre os dois substratos, utilizando a intensidade de corrente de 100A.

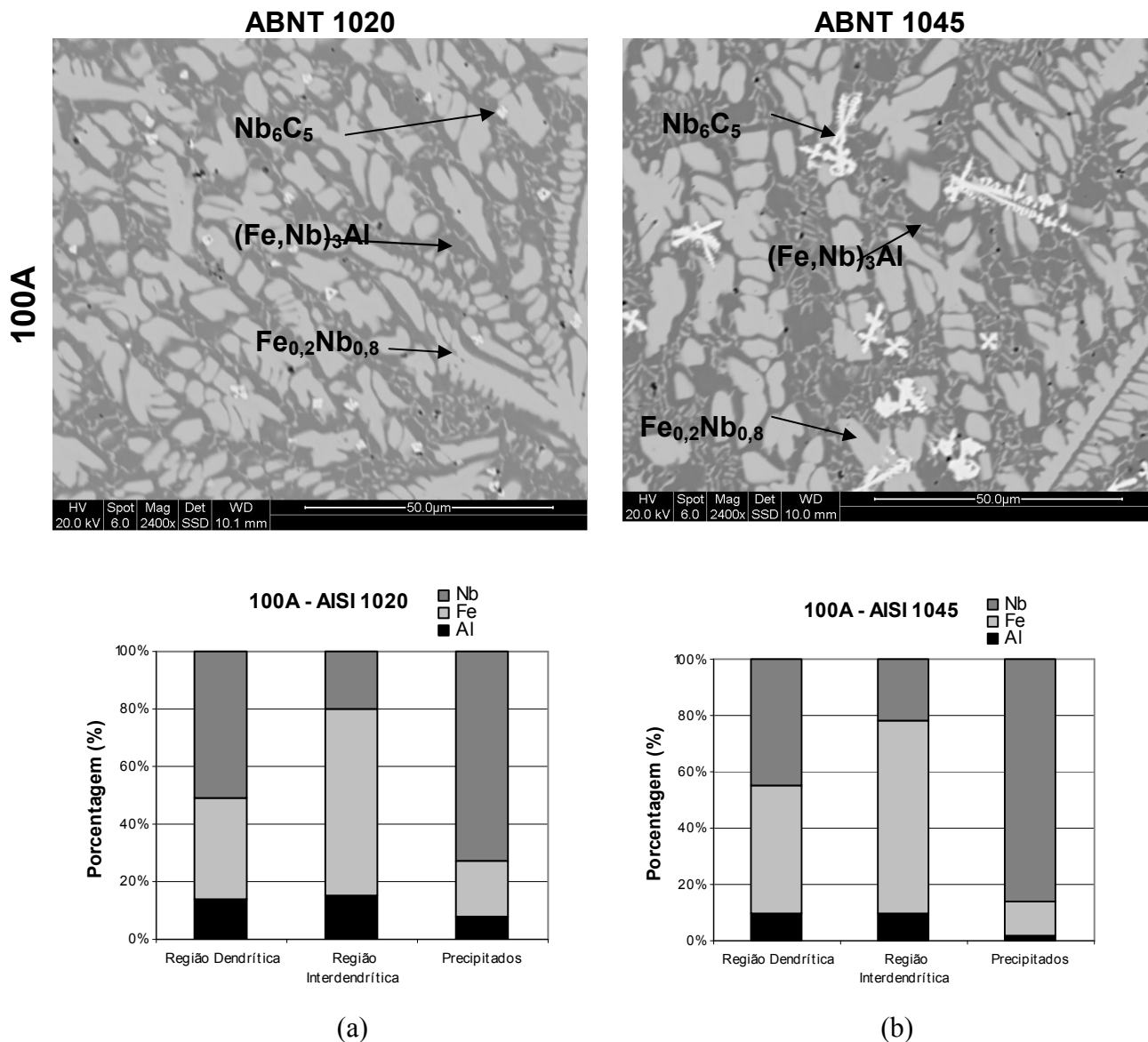


Figura 4.22. - Microestruturas e o resultado semi-quantitativo de composição química por EDS para os revestimentos obtidos utilizando-se intensidade de corrente 100A sobre os substratos (a) ABNT 1020 e (b) ABNT 1045.

Os revestimentos obtidos com menor intensidade de corrente (100A) sobre os dois substratos, ABNT 1020 e ABNT 1045, mostram uma estrutura dendrítica de solidificação. As diferentes composições químicas das fases dendrítica e

Resultados e Discussão

interdendrítica de cada revestimento, identificadas por EDS, comprovam a segregação que deu origem ao superesfriamento constitucional relacionado ao crescimento dendrítico.

O alto ponto de fusão da fase $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$, 2455°C, e o elevado teor de Nb, permite associar sua presença à região dendrítica, mais rica deste elemento. A região interdendrítica, mais rica em Fe, é formada pelo intermetálico $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$, o que é consistente com a menor temperatura de fusão do composto tipo Fe_3Al de estrutura cristalina B2 (ASM HANDBOOK, 1992). Em uma análise qualitativa, observa-se que o depósito sobre o aço ABNT1045 apresenta maior região interdendrítica em relação ao cordão depositado sobre o aço ABNT1020.

Os precipitados Nb_6C_5 , estruturas de maior densidade, com elevadas concentrações de Nb, aparecem como uma fase de coloração esbranquiçada na microestrutura. Conforme esperado, pela maior disponibilidade de C proveniente do substrato, observa-se que os carbeto são presentes em maior quantidade e apresentam dimensões maiores no revestimento depositado sobre o aço ABNT 1045 em comparação ao revestimento depositado sobre o aço ABNT 1020. Diferenças de morfologia também podem ser observadas. O revestimento processado sobre o aço ABNT 1020 mostra precipitados pequenos, dispersos na região interdendrítica. Também podem ser observadas variações de quantidade. O maior volume de precipitados observados no revestimento processado sobre o aço ABNT 1045 decorre da maior quantidade disponível de Carbono, a partir do substrato, para a formação destes carbeto (TSUCHIDA e AZUMA, 1997), (BERTHOD, 2007).

A figura 4.23. apresenta as microestruturas e o resultado semi-quantitativo de composição química por EDS para os revestimentos processados sobre os dois substratos, utilizando a intensidade de corrente de 120A.

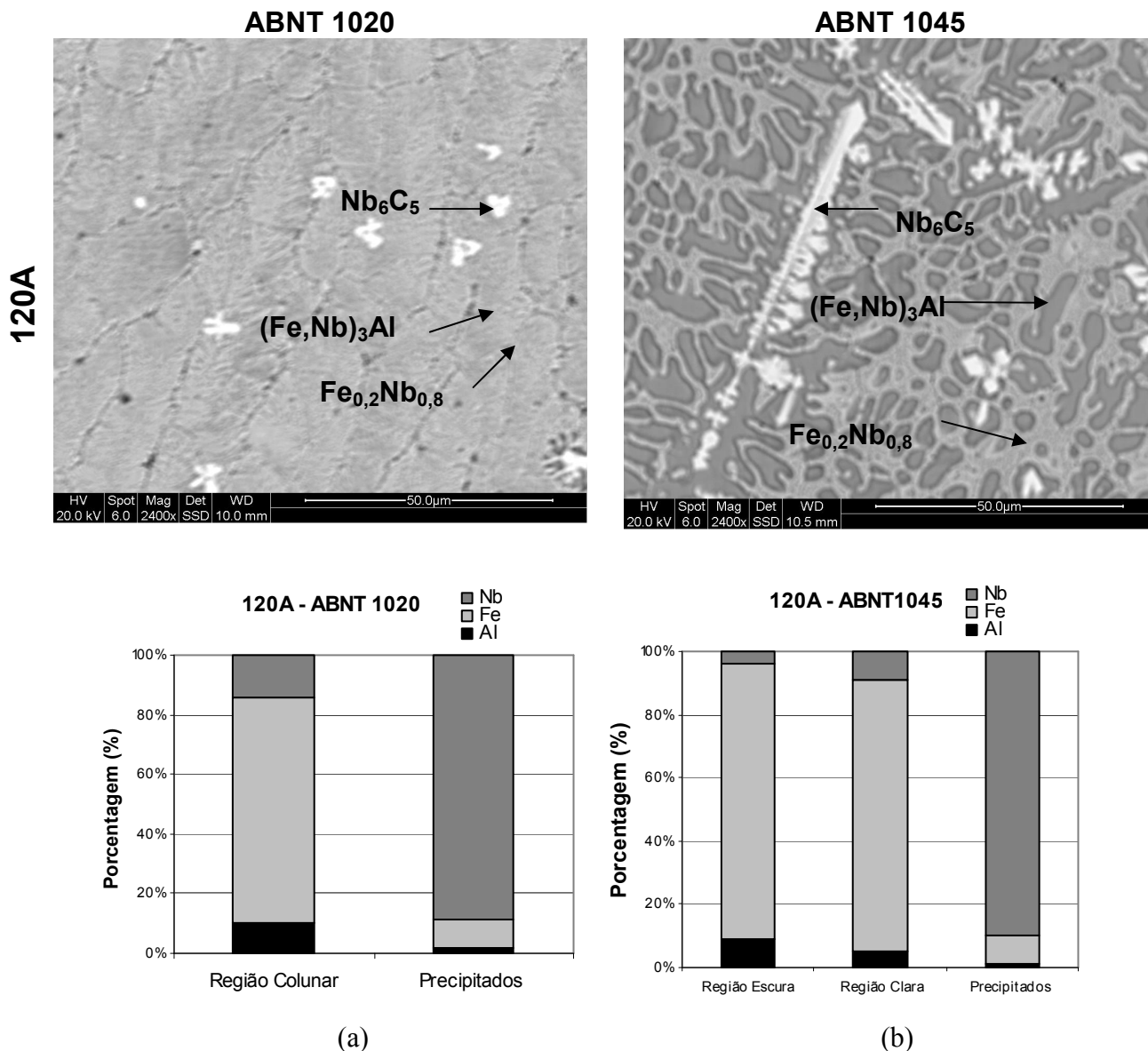


Figura 4.23. - Microestruturas e o resultado semi-quantitativo de composição química por EDS para os revestimentos obtidos utilizando-se intensidade de corrente 120A sobre os substratos (a) ABNT 1020 e (b) ABNT 1045

O substrato, nos revestimentos processados com 120A, apresentou maior influência sobre a microestrutura em relação ao que foi observado para os revestimentos processados com intensidade de corrente de 100A. Verificou-se a presença de duas regiões distintas na microestrutura do revestimento processado com intensidade de corrente de 120A sobre o aço ABNT 1045, uma clara, formada por um eutético, e uma escura, em contraste ao observado no depósito realizado

Resultados e Discussão

sobre o aço ABNT 1020, que apresenta uma vasta região clara composta por um eutético sendo percebidos apenas contornos de coloração mais escura.

Para os revestimentos obtidos com a maior intensidade de corrente, 120A, as mesmas três fases foram identificadas, $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$, $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$ e Nb_6C_5 , porém, as microestruturas são bastante distintas em relação às observadas nos revestimentos processados com menor intensidade de corrente, 100A, que apresentaram estruturas dendríticas formadas por $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$, e, nas regiões interdendríticas, o composto $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$.

A estrutura de solidificação dos revestimentos processados sobre o aço ABNT 1020 passa a ser colunar ao invés de dendrítica, como a observada nos revestimentos processados com 100A. Para os revestimentos processados sobre o aço ABNT 1045 a estrutura dendrítica se mantém e é possível identificar duas regiões distintas: uma mais densa (clara), formada por um eutético, e outra menos densa (escura).

A análise química da região mais clara do revestimento processado sobre o aço ABNT 1020, mostra apenas uma composição química para a região clara, contendo grandes quantidades de Fe. Não há sinais de segregação entre os constituintes do eutético, justificando a estrutura colunar. Para o revestimento processado sobre o aço de maior teor de C, ABNT 1045, as duas regiões (clara e escura) apresentam composições químicas próximas, também com elevados teores de Fe, mostrando ter havido segregação entre as regiões claras e escuras durante a solidificação.

Para os revestimentos processados com 120A, a fase de maior ponto de fusão $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$ está associada às regiões cinza mais claras, mais densas e mais ricas em Nb, sendo a região cinza escura e menos densa formada pelo intermetálico complexo $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$, rico em Fe. Para o revestimento processado sobre o aço ABNT 1020, o eutético (região clara) é formado pelo $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$ e a região escura pelo intermetálico complexo $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$. O revestimento processado sobre o aço ABNT 1045 apresenta dendritas formadas por $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$ e na região interdendrítica o intermetálico complexo $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$. Resultados de difração por raio-X e EDS sugerem que a região eutética será formada por uma estrutura

Resultados e Discussão

composta das fases $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$ e $(\text{Fe},\text{Nb})_3\text{Al}$.

A maior quantidade de carbetos Nb_6C_5 , e suas maiores dimensões, observado nos revestimentos processados sobre o substrato de maior teor de Carbono é esperada e seguiu a mesma tendência dos revestimentos processados com menor intensidade de corrente, 100A, devido a maior disponibilidade de Carbono (BERTHOD,2007), e sua grande afinidade com o Nb na formação de carbetos (TSUCHIDA e AZUMA, 1997).

Para os depósitos obtidos com a maior intensidade de corrente, onde a maior interação com o substrato é provocada, o teor de Carbono proveniente do substrato, além de influenciar a formação de um maior volume de carbetos, também contribuiu para a alteração significativa da microestrutura, que passou de colunar à dendrítica quando o teor de carbono do substrato aumentou, de 0,02 para 0,045, pela utilização dos substratos ABNT 1020 e ABNT 1045, respectivamente.

Interessante observar que a dureza dos revestimentos processados com a intensidade de corrente de 120A apresenta maior diluição (63% sobre ABNT 1020) do que a do revestimento processado sem adição de Fe, com maior intensidade de corrente, 170A, a partir da liga fundida e triturada contendo 40%wtAl: 39%. O valor médio deste revestimento apresentou dureza (684HV) muito próxima à medida no revestimento depositado com maior intensidade de corrente (698HV), reforçando a grande importância das fases presentes.

A análise dos revestimentos desenvolvidos, com ou sem adição intencional de Fe na mistura depositada, sugere que não é possível prever as características dos depósitos levando-se em consideração apenas os parâmetros de processamento. Assim, torna-se fundamental identificar o efeito do teor de Al nas misturas dos pós depositados sobre as características dos revestimentos.

4.3. Efeito do teor de Al nos revestimentos

Uma vez analisado o efeito da presença dos elementos Fe e C nas características dos revestimentos, a pesquisa focou na avaliação do efeito do teor

Resultados e Discussão

de Al presente na mistura do depósito. Para este estudo foram preparadas e processadas misturas de Nb com 10, 20, 40 e 60%wtAl para avaliar o efeito do teor de Al nas misturas de pós depositados sobre as características dos revestimentos.

A determinação destes teores foi realizada com base nas fases identificadas no diagrama de equilíbrio Nb-Al (ASM HANDBOOK, 1992), figura 2.3., que embora considere condições de equilíbrio durante o resfriamento, pode ser utilizado para auxiliar na previsão das fases com maior probabilidade de formação.

Com base nas fases obtidas no revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl, NbAl₃ e Fe₃Al, além do carbeto Nb₆C₅, foram processados dois revestimentos com menores teores de Al, 10 e 20% em peso, com o intuito de favorecer o desenvolvimento da fase intermetálica Nb₃Al, que pode ser obtida em largas faixas de composição química, mesmo fora da estequiometria (ZHIJUN et.al., 2007). Para verificar a existência fase intermetálica NbAl₃, fortemente dependente da relação estequiométrica, para maiores teores de Al, foi processado um revestimento com teor de Al mais elevado, 60% em peso.

Para estes revestimentos também são esperados elevados valores de diluição, consequência da síntese de intermetálicos, já verificada anteriormente. Desta forma, são esperados elevados teores de Ferro nestes revestimentos, pressupondo a formação de intermetálicos complexos, com elevados teores de Fe, (Nb,Fe)₃Al e (Nb,Fe)Al₃, bem como a presença dos carbetos de Nb, devido a grande afinidade deste elemento com o C proveniente do substrato.

As primeiras diferenças de comportamento entre os revestimentos depositados com as diferentes misturas foram observadas durante o processamento. Os depósitos obtidos pela deposição das misturas contendo 10 e 20%wt Al, apresentaram mais trincas em relação aos revestimentos produzidos com misturas mais ricas em Al, 40 e 60wt%Al. O depósito produzido com Nb10%wtAl apresentou elevada fragilidade, ocasionando a quebra de pedaços do cordão, que impediram sua caracterização. Esta baixa tenacidade deve estar associada à formação de uma fase de elevada dureza e baixa tenacidade, como

Resultados e Discussão

Nb₃Al. A figura 4.24. mostra o aspecto dos depósitos obtidos.

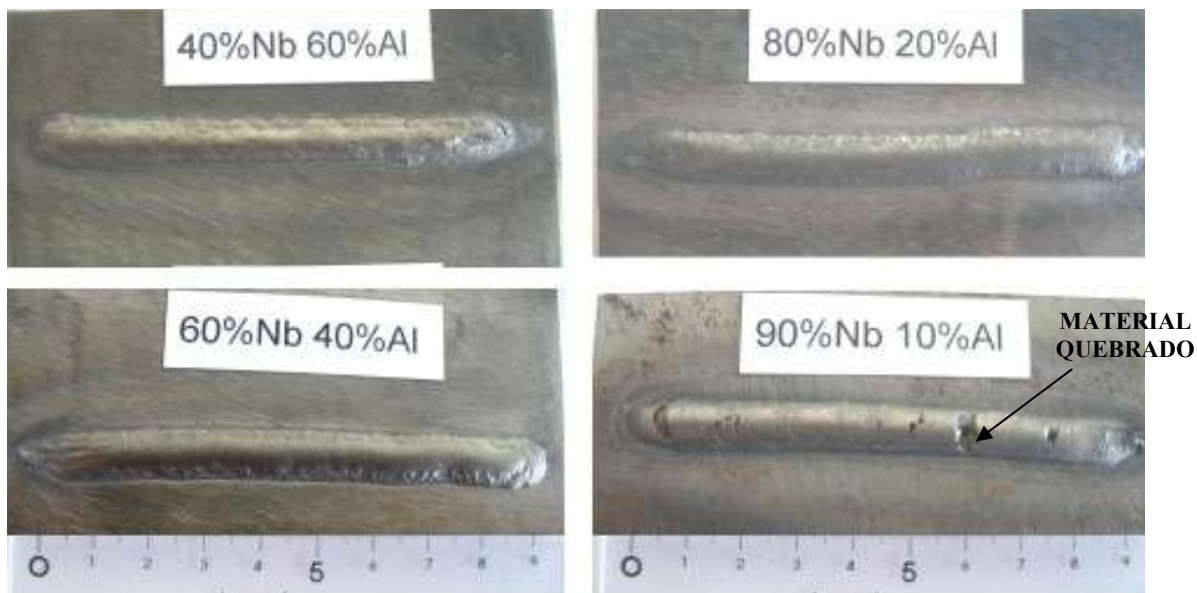


Figura 4.24 - Cordões obtidos pela variação do teor de Al, em peso, sobre substratos de aço carbono ABNT1020

Os revestimentos apresentaram uniformidade ao longo do cordão, conforme mostram as pequenas dispersões registradas nas medidas de macrodureza, figura 4.25, realizadas nas faces dos depósitos.

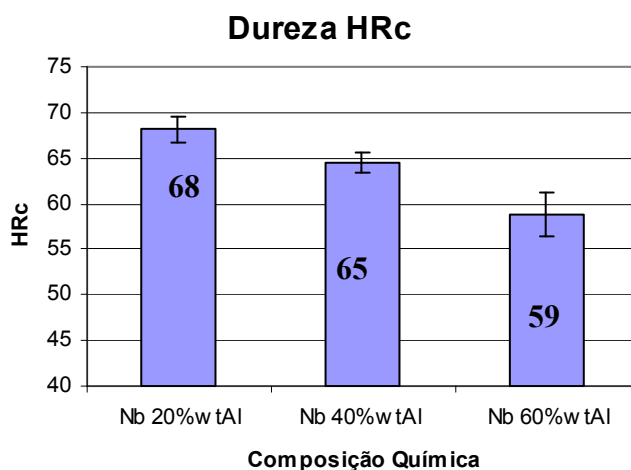


Figura 4.25.— Valores de dureza HRC medidos de acordo com a variação dos teores de Al

A composição química da mistura depositada tem grande influência sobre os valores de dureza, que decrescem à medida que os teores de Alumínio aumentam.

Resultados e Discussão

A dependência da macrodureza com o teor de Al é significativa até mesmo para uma mesma fase, como mostra um estudo sobre o intermetálico NbAl_3 , processado pela dissolução de Nb em uma poça líquida de Al, onde ocorre a dureza aumenta com a redução do teor de Al (ROBERT e URTIGA, 1997).

Os revestimentos com menores teores de Al, 20 e 40%, apresentam maior dureza (68HRc e 65HRc, respectivamente), sendo que estes valores diminuem sensivelmente para o depósito com 60%Al (58HRc). A elevada dureza exibida por estes revestimentos supera os valores de dureza de revestimentos de ligas de Níquel (Colmonalloy 56, 60HRc) processadas por PTA, largamente utilizadas em aplicações que requerem excelente resistência ao desgaste (WU e WU, 1996).

Para o revestimento processado a partir da mistura Nb20%wtAl, foi detectada, por microscopia óptica, a presença de partículas esbranquiçadas, junto à parte central da linha de fusão, figura 4.26.

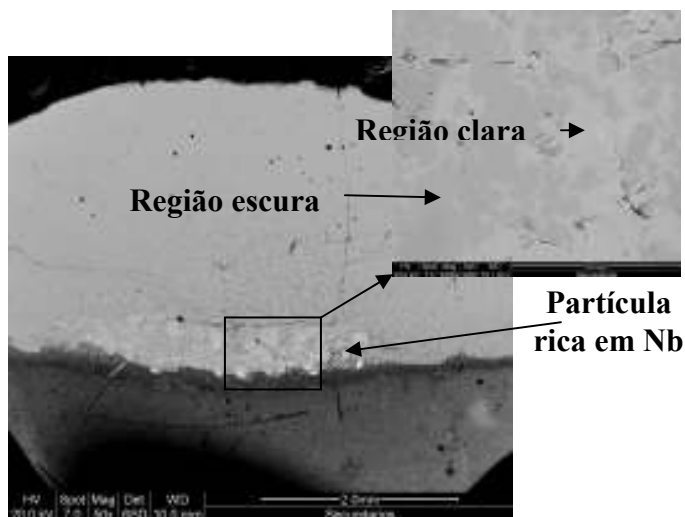


Figura 4.26 – Visão geral e detalhada do revestimento, onde ocorreu falta de fusão, obtido a partir da deposição da mistura Nb+20%wtAl

A área ampliada mostra duas regiões distintas: uma região mais clara e uma região mais escura contendo elevados teores de Nióbio, conforme medido por análise semi-quantitativa (EDS) de composição química, figura 4.27. Os pontos brancos que aparecem bem próximos à linha de fusão não foram identificados, porém, por tratar-se de uma fase bastante densa, característica de sua coloração esbranquiçada, devem ser regiões ricas em Nb que ficaram encapsuladas por

Resultados e Discussão

uma região com maior ponto de fusão. A região ao redor solidificou antes, aprisionando em seu interior um líquido rico em Nb, que solidificou depois. Estas partículas não foram observadas em nenhum outro revestimento.

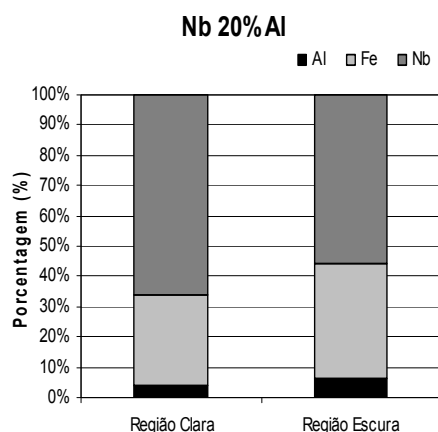


Figura 4.27 – Análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para as diferentes regiões do revestimento Nb+20%Al, junto à linha de fusão

A análise semi-quantitativa (EDS) mostra pequenas flutuações no teor de Ferro e Alumínio na região escura, em relação à região clara, e uma pequena diminuição no teor de Nióbio.

A molhabilidade dos revestimentos pôde ser avaliada através da geometria dos cordões para as diferentes composições Nb/Al depositadas, figura 4.28.

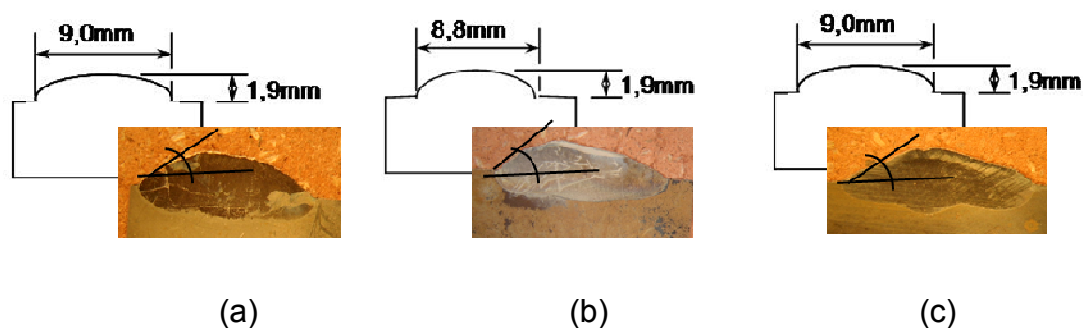


Figura 4.28 – Esquema mostrando a geometria dos cordões obtidos com teores de (a) 20%wtAl, (b) 40%wtAl e (c) 60%wtAl

Os cordões apresentam geometrias muito semelhantes, largura e reforço, independentemente do teor de Alumínio, tabela 4.3. Observa-se que o ângulo de contato quase não apresenta variação.

Resultados e Discussão

Tabela 4.3 – Medidas do reforço e da largura dos depósitos realizados a partir de misturas de pós de diferentes teores de Al.

	Nb20%wtAl	Nb40%wtAl	Nb60%wtAl
Reforço (mm)	1,9	1,9	1,9
Largura (mm)	9,0	8,8	9,0
Penetração (mm)	0,8	0,9	0,7

A figura 4.29 mostra os valores de diluição medidos de acordo com os teores de Alumínio presente na mistura de pós.

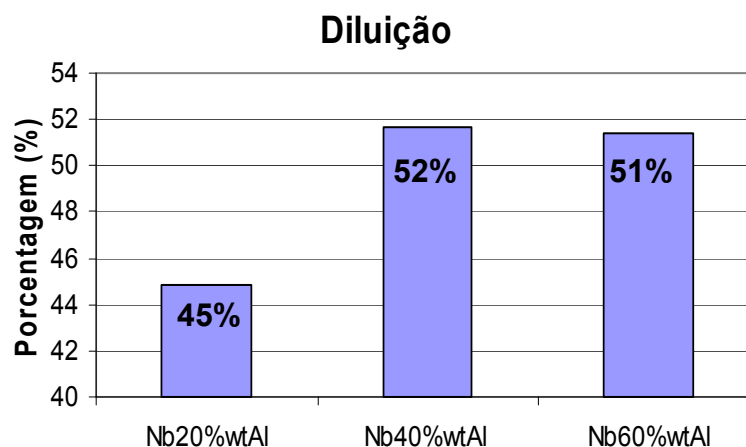


Figura 4.29. – Diluição dos depósitos de acordo com a variação dos teores Nb/Al

Estes resultados mostram que, apesar da diferença de temperatura na poça de fusão decorrente da reação exotérmica de formação de aluminetos, a molhabilidade dos depósitos foi similar, ou seja, a largura e o reforço dos revestimentos têm medidas muito próximas, para a intensidade de corrente utilizada, 170A.

Os valores de penetração não acompanham os valores de diluição. O revestimento obtido pela deposição da mistura contendo 20%wt Al apresenta a menor diluição (45%) porém, a menor penetração não está associada a este revestimento.

Observa-se, a partir destes resultados, que a reação exotérmica não influencia a geometria dos revestimentos mas tem influência sobre a penetração e diluição.

Confirmando o que foi previsto, com base nos valores de diluição observados nos revestimentos obtidos anteriormente, para estes revestimentos também foram

Resultados e Discussão

medidos elevados valores de diluição, 45% para a liga Nb+20%wtAl, 52% para a liga Nb+40%wtAl e 51% para a liga Nb+60%wtAl. Estes elevados valores medidos estão de acordo com a grande quantidade de energia na forma de calor liberada durante a formação de aluminetos (LEE et.al, 2000), reação exotérmica, responsável pelo aumento da temperatura na poça de fusão e conseqüentemente no aumento da diluição.

Os perfis de microdureza Vickers, figura 4.30, mostram como o aumento no teor de Al na mistura depositada provoca queda de dureza dos revestimentos.

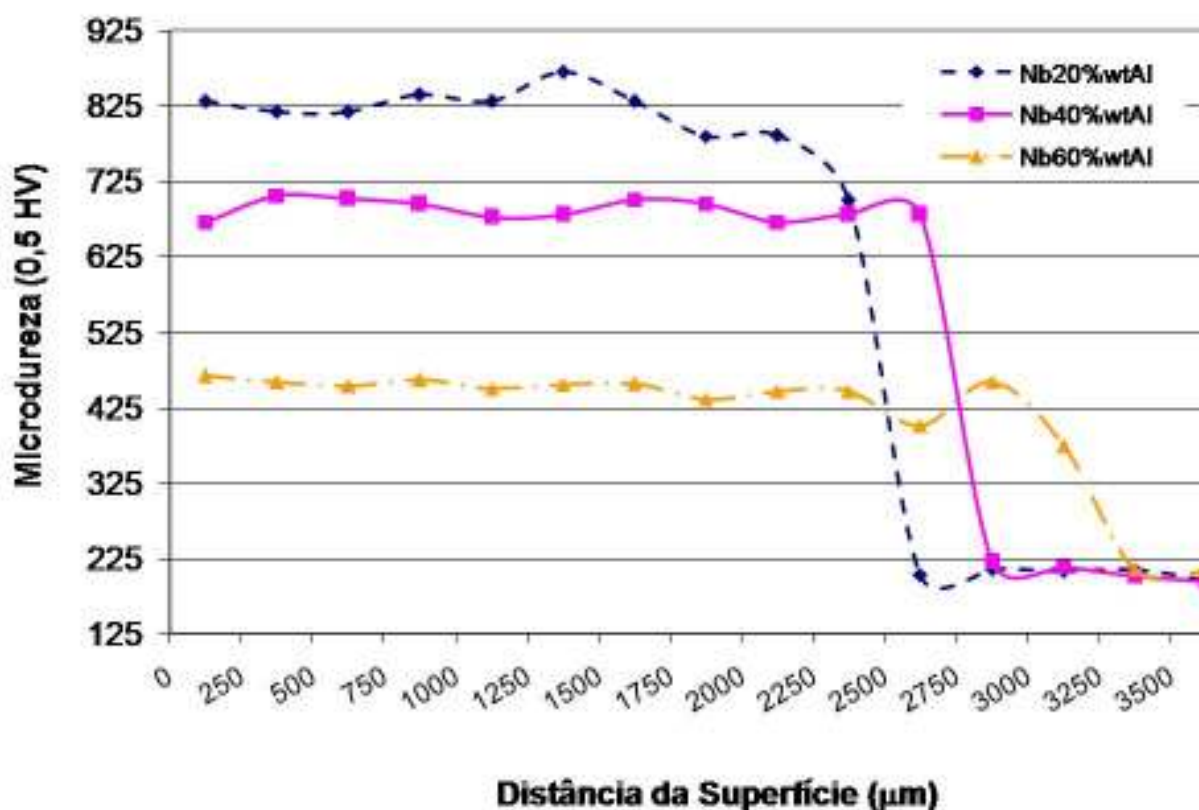


Figura 4.30.– Perfis de microdureza Vickers obtidos para os revestimentos Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl

Observa-se homogeneidade dos revestimentos obtidos pela deposição das misturas mais ricas em Al ,40% e 60%wt, através de seus patamares de dureza. O depósito da mistura contendo o menor teor de Al wt 20%, apresenta menor homogeneidade, que pode ser observada pelas oscilações dos valores medidos de dureza ao longo da secção transversal.

Resultados e Discussão

A tabela 4.4 sumariza a média dos valores de microdureza medidos para os revestimentos obtidos a partir da mistura de pós de diferentes composições químicas: Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl.

Tabela 4.4 – Valores médios de dureza acompanhados da diluição para os revestimentos processados a partir de misturas de pós de diferentes teores de Al.

	Nb20%wtAl	Nb40%wtAl	Nb60%wtAl
Microdureza HV0,5	825	687	460
Diluição	45%	52%	51%

A diluição é dependente das reações exotérmicas das fases formadas e estas, por sua vez, determinam a dureza do revestimento.

Para identificar as fases presentes nos revestimentos foram realizados ensaios de difração por Raio-X, aliado a análises microestruturais e de composição química, para cada uma das misturas Nb/Al processadas, o que permitiu um estudo mais detalhado dos revestimentos desenvolvidos.

Para o revestimento Nb+20%wtAl o ensaio de difração por raio-X identificou a presença de três fases distintas, conforme mostra a figura 4.31.

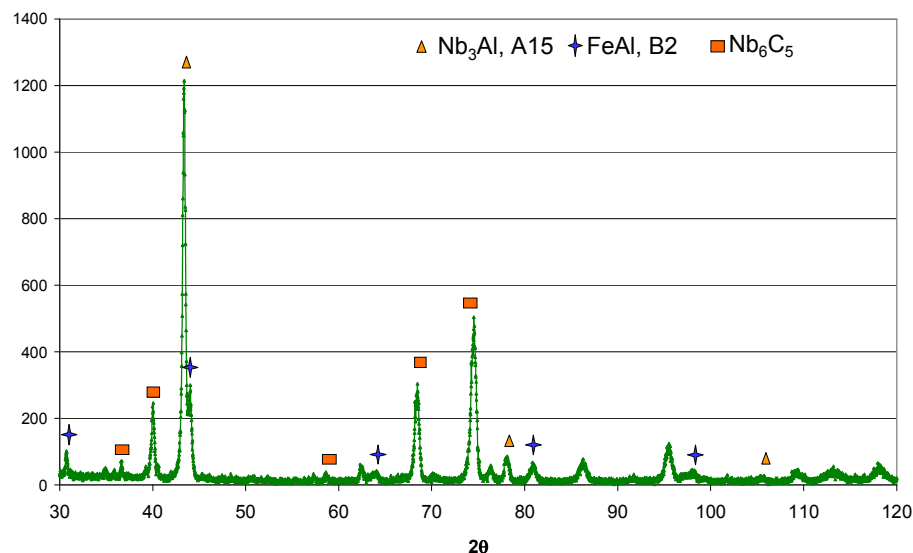


Figura 4.31 – Difração de raio-X do revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl

Foram identificadas as fases Nb₃Al, de estrutura cristalina A15, o intermetálico FeAl de estrutura cristalina B2 e o carbeto Nb₆C₅. Em relação aos revestimentos processados com a mistura contendo 40%wt Al, a maior quantidade de Nb disponível favoreceu a formação do intermetálico rico em Nb, (Nb,Fe)₃Al, de

Resultados e Discussão

estrutura A15. Em consequência, uma maior quantidade de Al fica disponível, favorecendo a formação da fase rica em Fe (Fe,Nb)Al, que se desenvolve dentro de uma larga faixa de composição química (ASM HANBOOK, 1992), ao invés da fase rica em Fe, (Fe,Nb)₃Al, presente nos revestimentos processados anteriormente.

É possível observar uma relação entre a fase intermetálica desenvolvida com a diluição. Para o revestimento obtido pela deposição da mistura contendo 40% em peso de Al, desenvolveu-se a fase com maior energia exotérmica de formação, o intermetálico NbAl₃, e a diluição medida foi de 52%. O revestimento processado com a mistura de menor teor de Al em peso, 20%, desenvolveu a fase intermetálica Nb₃Al, que apresenta menor reação exotérmica de formação comparada à fase NbAl₃, e teve como consequência uma menor diluição, 45%. Estes valores confirmam a influência da reação exotérmica associada à fase formada sobre a diluição.

A elevada diluição, que significa grande quantidade de Fe no revestimento, implica na presença de intermetálicos complexos, ricos em Nb (Nb,Fe)₃Al e ricos em Fe (Fe,Nb)Al. Como já comentado, existe uma facilidade para que os átomos de Nb e Fe ocupem a posição um do outro na rede do intermetálico FeAl (PALM, 2008).

A fase pura FeAl, de menor dureza, apresenta, de acordo com a literatura (STEPIEN e KUPKA, 2008), valores de dureza entre 300 e 475HV, dependendo do teor de Al. A presença desta fase menos dura não acarretou em diminuição significativa da dureza do revestimento, que apresentou um valor apenas 15,8% menor (825HV0,5±58) à do intermetálico puro Nb₃Al, 980HV, processado a partir de lâminas intercaladas de Nb e Al pelo processo Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) (CHUNG et.al, 2002).

Novamente, a dureza do revestimento é determinada pelas fases desenvolvidas e estas, por sua vez, determinam a diluição.

A figura 4.32. mostra a microestrutura e os resultados de composição química por EDS para cada uma das fases presentes no revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl.

Resultados e Discussão

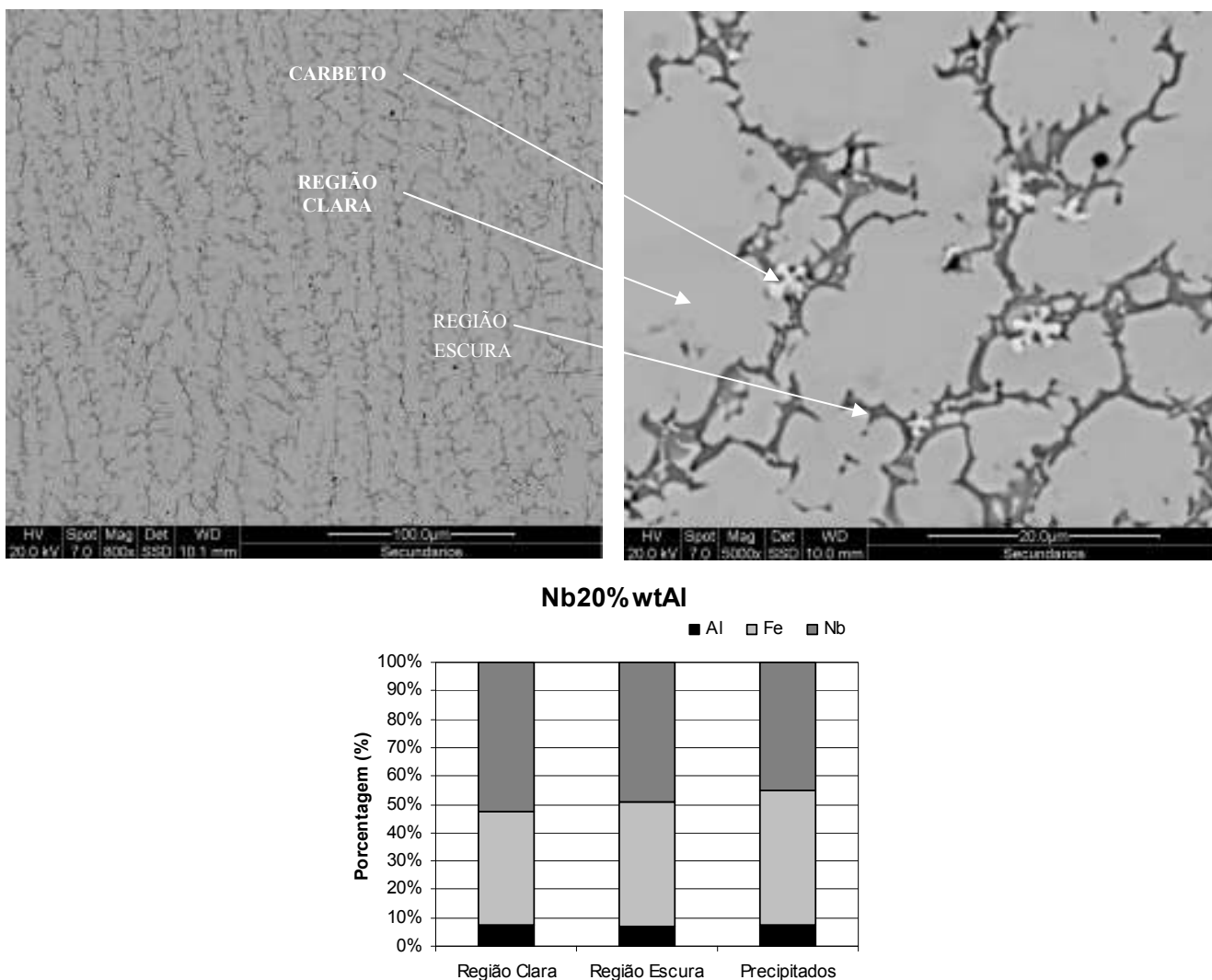


Figura 4.32 – Microestruturas mostrando uma visão geral e em detalhe, acompanhada da análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para o revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl

A microestrutura mostra uma estrutura colunar com teores muito próximos de Nb, Fe e Al para todas as regiões. A similaridade de composição química entre as fases demonstra não haver uma região muito mais rica de um determinado elemento do que outra. Esta homogeneidade de composição química entre as regiões evidencia não ter havido rejeição significativa do soluto para a poça líquida durante a solidificação. O aumento da temperatura na frente de solidificação, em virtude da reação exotérmica, diminui o gradiente térmico que, associado ao superesfriamento constitucional, favorece a formação da estrutura colunar.

Assumindo que os intermetálicos ricos em Nb formados, $(\text{Nb,Fe})_3\text{Al}$, de

Resultados e Discussão

estrutura A15, e os ricos em Fe (Fe,Nb)Al, de estrutura B2, exibem características similares às dos compostos puros de Nb e Fe, a solidificação inicia-se com a formação da fase de maior ponto de fusão, (Nb,Fe)₃Al, que por ser mais rica em Nb irá apresentar maior densidade (região cinza claro), sendo o composto rico em Fe, (Fe,Nb)Al, com menor ponto de fusão e menor densidade (região cinza escuro) a região interdendrítica.

O Carbono presente na poça líquida associou-se ao Nb formando os carbetos Nb₆C₅, pequenas partículas esbranquiçadas, em consequência da grande afinidade entre estes elementos (TSUCHIDA e AZUMA, 1997).

O aumento do teor de Al na mistura de pós a ser depositado provocou mudanças nas fases desenvolvidas identificadas por difração por raio-X, figura 4.33.

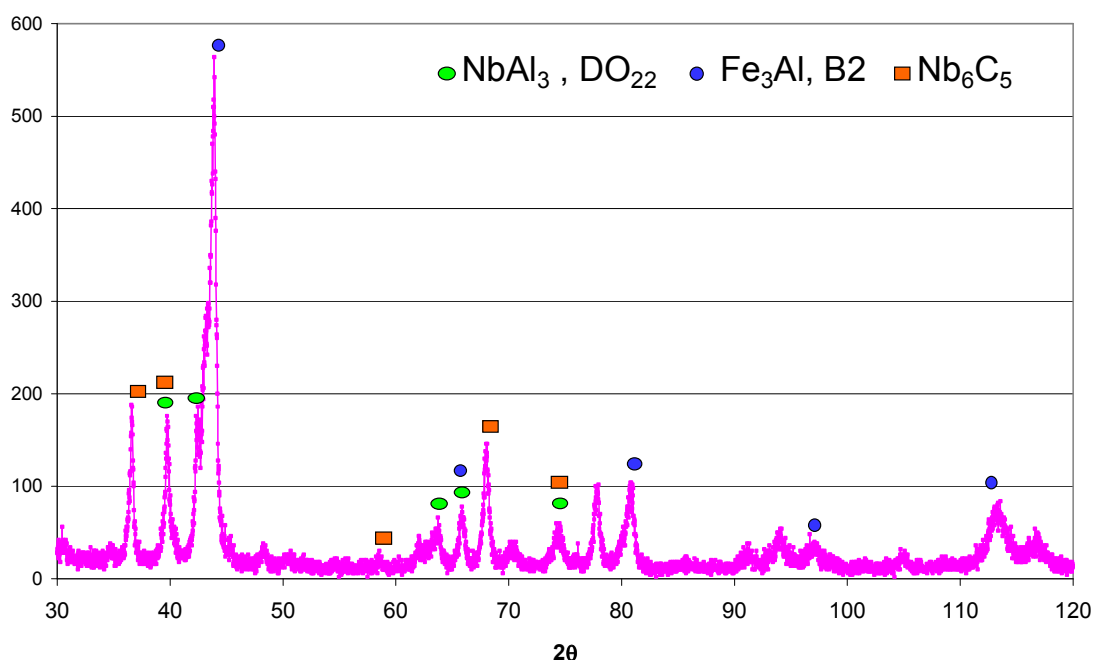


Figura 4.33 – Difração de raio-X do revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl

Foram identificadas as fases NbAl₃, de estrutura cristalina DO₂₂, a fase Fe₃Al, de estrutura cristalina B2 e carbetos do tipo Nb₆C₅. Embora os ensaios de difração utilizados identifiquem apenas os compostos puros, seguindo o raciocínio anterior, os elevados teores de Fe no revestimento, decorrente da elevada diluição, e o fato dos elementos Nb e o Fe apresentarem características muito próximas, como

Resultados e Discussão

estrutura cristalina CCC, densidades, eletronegatividades e dimensões atômicas, (DONACHIE e DONACHIE, 2002), (ASM HANDBOOK, 1992), permitem considerar que os átomos de Fe e Nb fazem parte de ambos os compostos.

O maior teor de Al disponível favoreceu o desenvolvimento do intermetálico de maior entalpia negativa de formação $(\text{Nb,Fe})\text{Al}_3$, como mostra a literatura para o intermetálico puro NbAl_3 (LEE et.al, 2000), (COLINET e PASTUREL, 1997), (MESCHEL e KLEPPA, 1993), (SHILO et.al, 1982), bastante sensível em relação à variação da composição química estequiométrica. Porém, o incorreto posicionamento de alguns átomos e a presença de lacunas pode vir a compensar alguns pequenos desvios em relação a estequiometria (PORTER e EASTERLING, 1981). Com a diminuição proporcional de Al na poça de fusão, fica favorecida a formação do composto mais rico em Fe, $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$ ao invés do intermetálico $(\text{Fe,Nb})\text{Al}$, presente no revestimento processado com o menor teor de Al, 20%wt. O carbetto Nb_6C_5 também foi identificado.

A dureza medida neste revestimento, 687HV, é mais elevada do que a observada para o composto puro NbAl_3 , 600HV, sintetizado por Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) a partir de lâminas intercaladas de Nb e Al (CHUNG et.al, 2002). A presença de uma fase de menor dureza $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$, cujo composto puro Fe_3Al , depositado pelo processo TIG, apresenta dureza significativamente menor que o NbAl_3 , de 320 a 360HV, (KRATOCHVÍL e NEUMANN, 2009) de acordo com o teor de Al presente, não diminuiu a dureza do revestimento.

Para melhor entender as alterações provocadas pelo aumento do teor de Al na mistura depositada, a figura 4.34. mostra a microestrutura do revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl, acompanhado dos resultados de composição química semi-quantitativa por EDS para as diferentes regiões observadas.

Resultados e Discussão

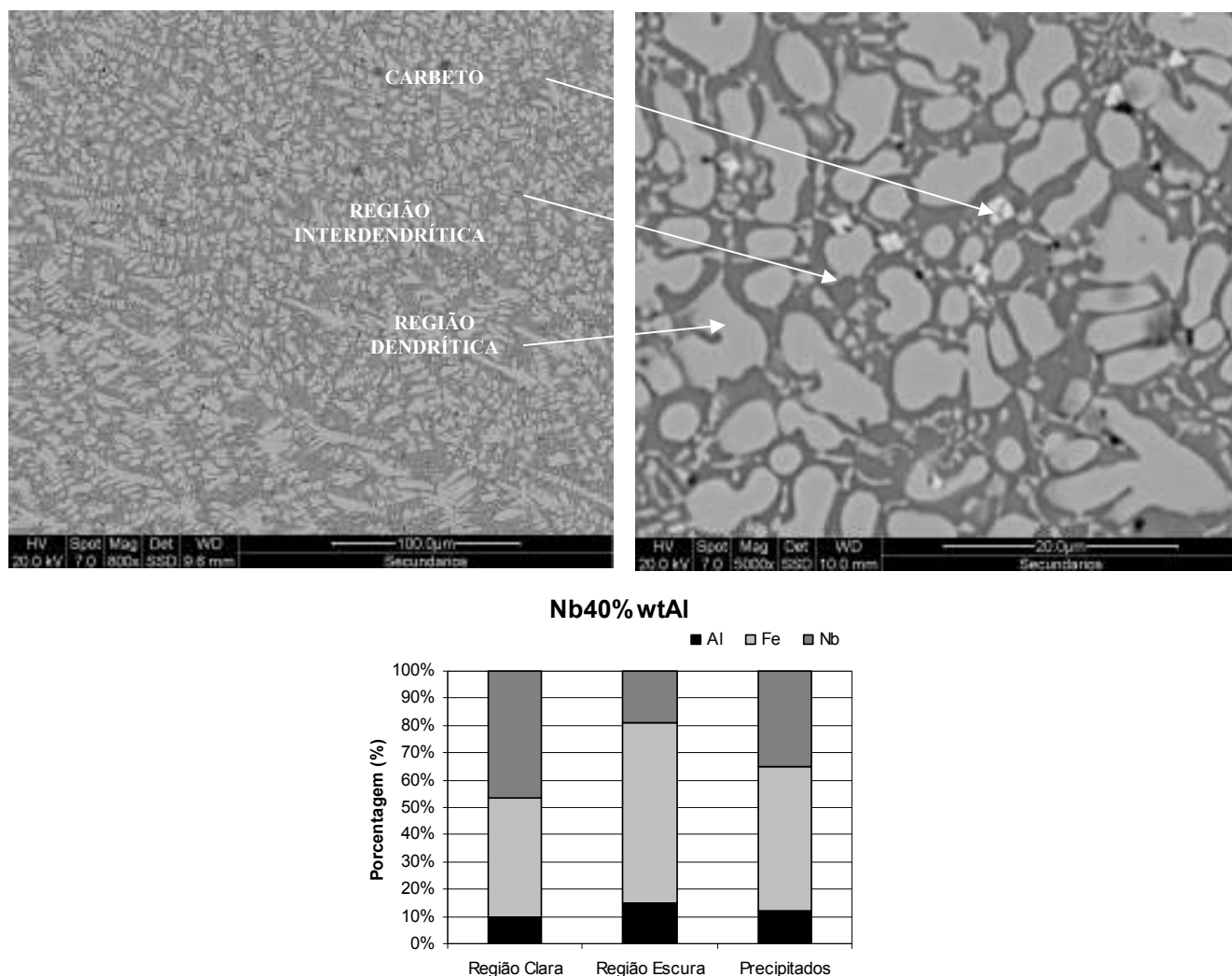


Figura 4.34. –Microestruturas mostrando uma visão geral e em detalhe acompanhada da análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para o revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl

Enriquecer a mistura depositada em Al, além de alterar as fases identificadas por difração por raio-X, resulta em microestrutura com uma morfologia onde a estrutura de solidificação deixa de ser colunar e passa a ser dendrítica.

A estrutura dendrítica é consequência de um maior grau de superesfriamento constitucional causado pela segregação, que pode ser comprovada pela variação das composições químicas das regiões presentes, mostrando uma região dendrítica rica em Nb e uma região interdendrítica rica em Fe. Os carbeto encontram-se dispersos na matriz.

Consistente com as análises anteriores, o intermetálico complexo rico em Nb,

Resultados e Discussão

$(\text{Nb,Fe})\text{Al}_3$, é a fase primária, em virtude de seu ponto de fusão mais elevado, sendo associado à região dendrítica (região cinza claro). A região interdendrítica está associada ao composto menos denso (região cinza escuro), de menor ponto de fusão e rico em Fe, $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$.

Os carbeto do tipo Nb_6C_5 estão novamente presentes, na forma de partículas esbranquiçadas dispersas na região interdendrítica. Estes carbeto são um pouco menores, apresentam morfologia triangular ou piramidal e estão presentes em maior quantidade, em relação ao revestimento processado com a mistura contendo menor teor de Alumínio, 20%wtAl.

O aumento do teor de Al para 60%wt na mistura de pós resultou em um revestimento onde foi possível identificar a presença de apenas uma fase, o composto FeAl, de estrutura cristalina B2, figura 4.345.

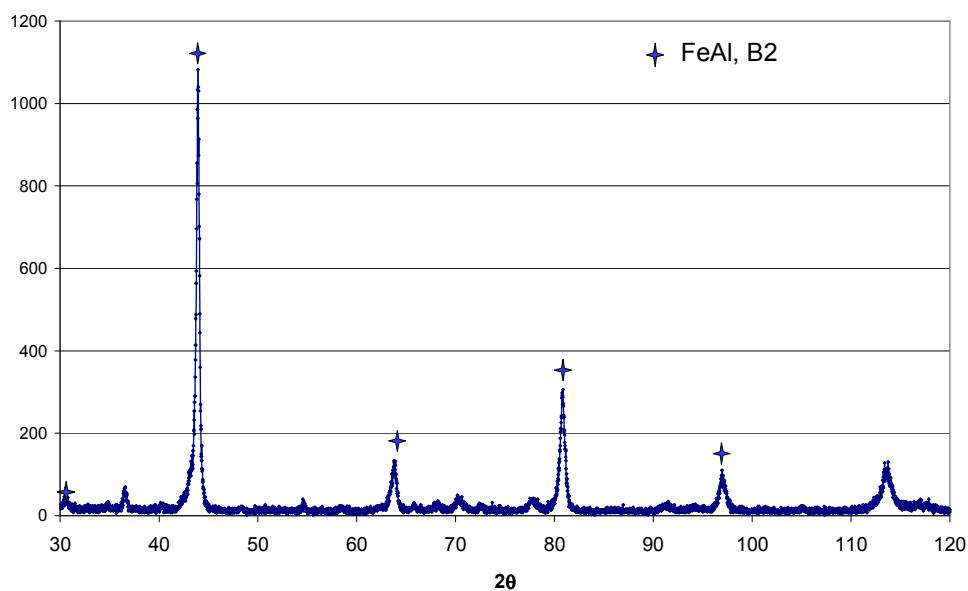


Figura 4.35 – Difração de raio-X do revestimento processado com a mistura Nb+60%wtAl

A presença do elemento Nb pressupõe que o revestimento seja formado pela fase complexa $(\text{Fe,Nb})\text{Al}$.

A fase intermetálica $(\text{Nb,Fe})\text{Al}_3$ não foi identificada, mesmo com o aumento do teor de Al, provavelmente pelo fato da composição química estar muito afastada da estequiometria (ZHIJUN et.al., 2007) e/ou também pela presença de elevados teores de Fe proveniente do substrato, favorecendo a formação do intermetálico rico em Fe $(\text{Fe,Nb})\text{Al}$. A larga faixa de solubilidade do composto FeAl

Resultados e Discussão

(13,5 a 31,5wtAl) e o elevado grau de solubilidade do Nb no Fe para este composto (PALM, 2008) também podem ter contribuído para a formação de apenas esta fase. Esta análise é ainda consistente com variação de dureza do intermetálico FeAl, que varia de 300 a 475, de acordo com o teor de Al disponível (SEPIEN e KUPKA,2008). O revestimento formado pelo intermetálico (Fe,Nb)Al exibe uma dureza compatível com estes resultados (460HV). Nesta análise, a presença de carbeto de Nb, Nb₆C₅, não foi identificada.

A microestrutura do revestimento processado a partir da mistura Nb+60%wtAl, e os resultados da análise de composição química semi-quantitativa por EDS, para as diferentes regiões são apresentadas na figura 4.36.

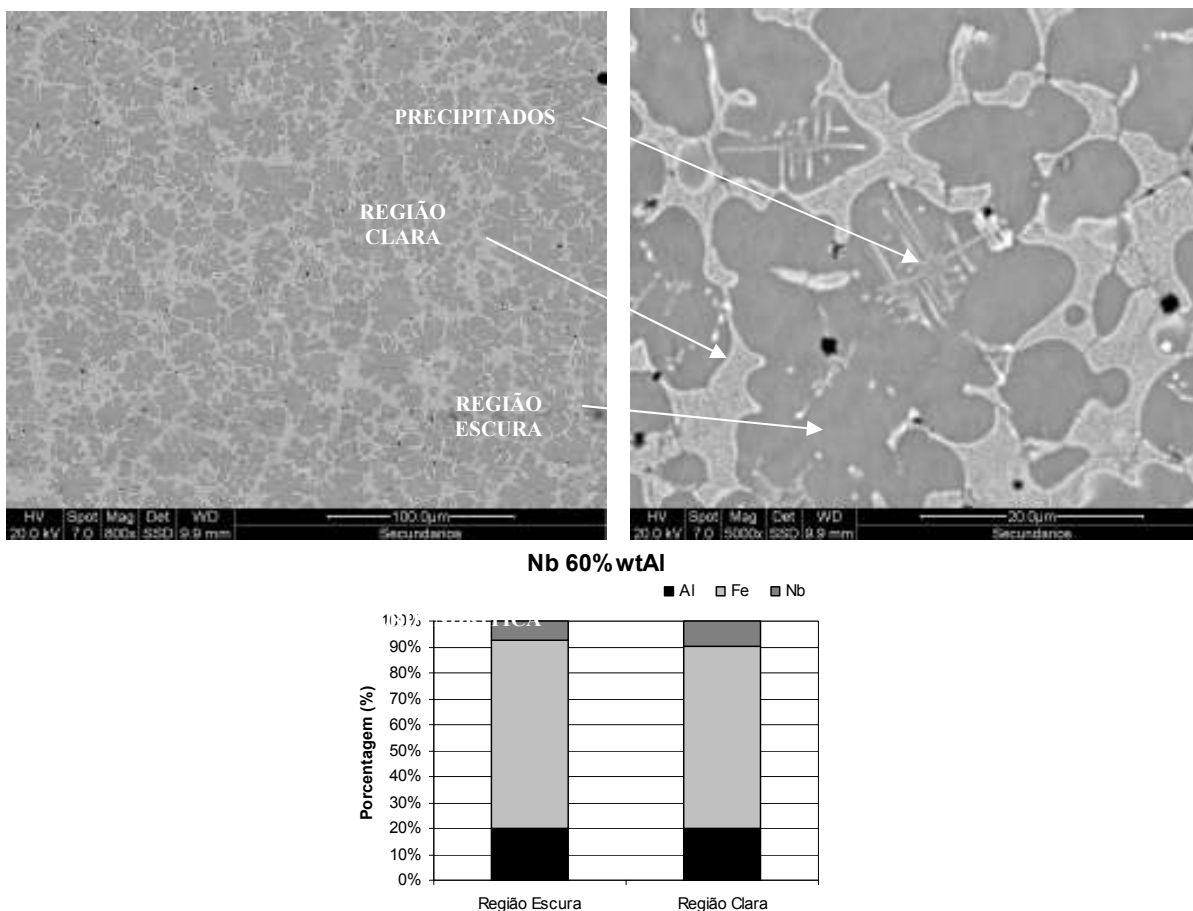


Figura 4.36 – Microestruturas mostrando uma visão geral e em detalhe acompanhada da respectiva análise semi-quantitativa de composição química realizada por EDS para o revestimento processado com a mistura Nb+60%wtAl

Comparativamente aos revestimentos processados com misturas de pós contendo menor teor de Al, estes revestimentos também apresentaram duas

Resultados e Discussão

regiões de densidades diferentes, uma cinza claro e outra cinza escuro, sendo esta última em maior quantidade. Uma análise mais detalhada da região mais clara sugere se tratar de uma região interdendrítica, o que não justifica a semelhança dos resultados de análise química semi-quantitativa.

Observa-se ainda a formação do precipitado acicular na região de menor densidade (cinza escuro). Esta fase, não foi detectada pela técnica de raio-X possivelmente pelo fato de estar presente em quantidades muito pequenas (<5%).

A análise da variação do teor de Al nos revestimentos indica queda de dureza com o aumento do teor de Alumínio, 825HV_{0,5}±58 para a mistura depositada Nb+20%wtAl, 687HV_{0,5}±35 para a mistura depositada Nb+40%wtAl e 460 HV_{0,5}±17 para a mistura depositada Nb+60%wtAl. Estes valores não acompanham a variação de diluição (45% para o depósito da mistura Nb+20%wtAl, 52% para o depósito da mistura Nb+40%wtAl e 51% para o depósito da mistura Nb+60%wtAl), reforçando a hipótese que o teor de Al influencia na formação e distribuição das fases/microestruturas presentes e estas é que determinam a diluição.

Para uma identificação complementar das fases desenvolvidas, ricas em Nb, foram realizadas medições por XPS da energia de ligação do Nb, na superfície dos revestimentos obtidos pela variação do teor de Al na mistura a ser depositada, 20, 40 e 60%wtAl. As figuras 4.37, 4.38 e 4.39 mostram as deconvoluções para o elemento Nb, medidas na superfície dos revestimentos.

Resultados e Discussão

Sample Description: Amostra 4 corrigida em 1,1eV
Nb3d

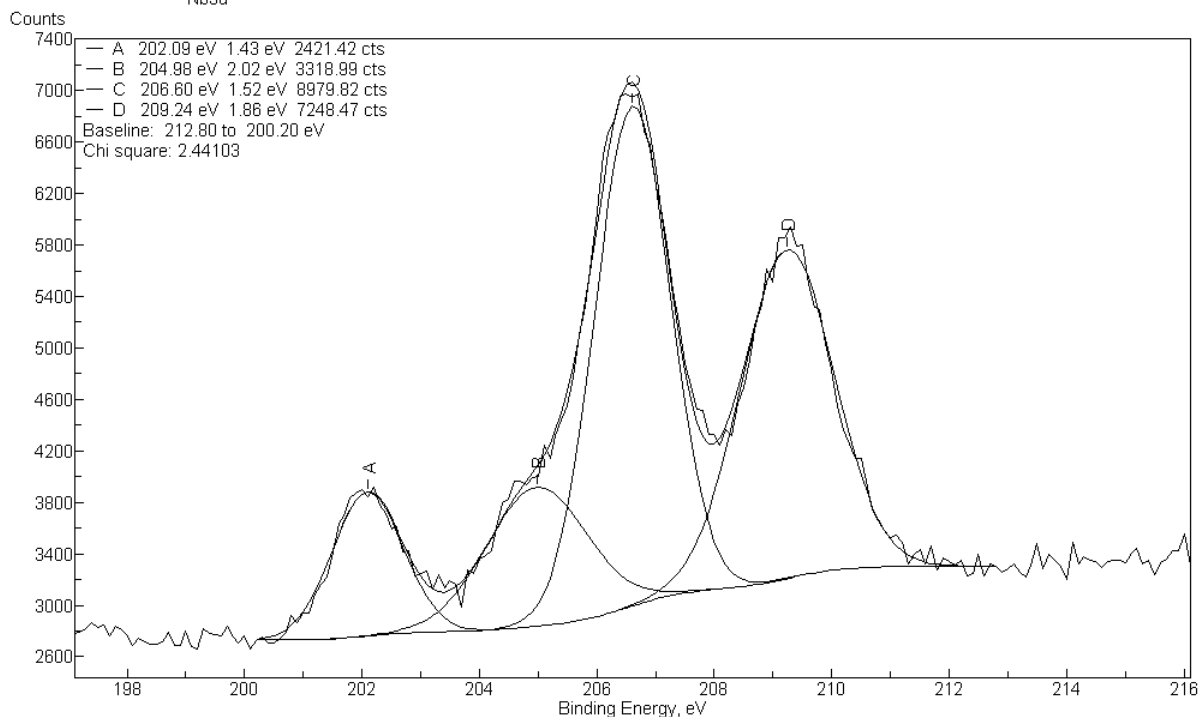


Figura 4.37. – Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb processado a partir da mistura de pós Nb+20%wtAl

Sample Description: Amostra corrigida em 1,1eV
Nb3d

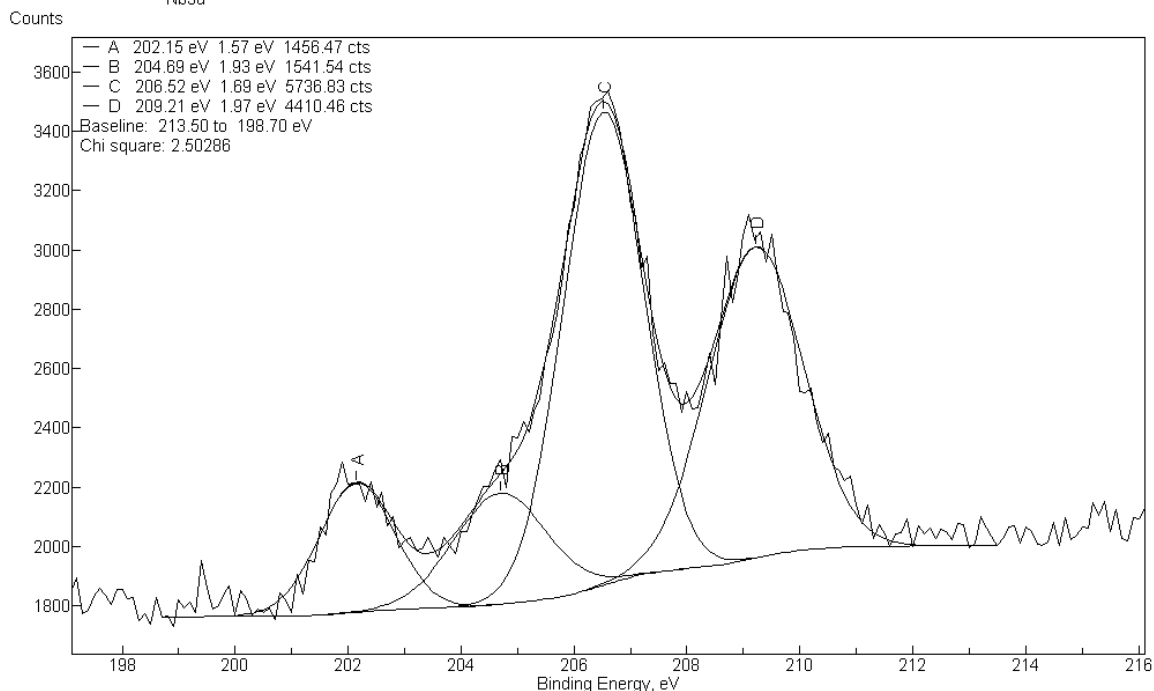


Figura 4.38. – Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb processado a partir da mistura de pós Nb+40%wtAl

Resultados e Discussão

Sample Description: Amostra 2 corrigida em 1eV
Nb3d

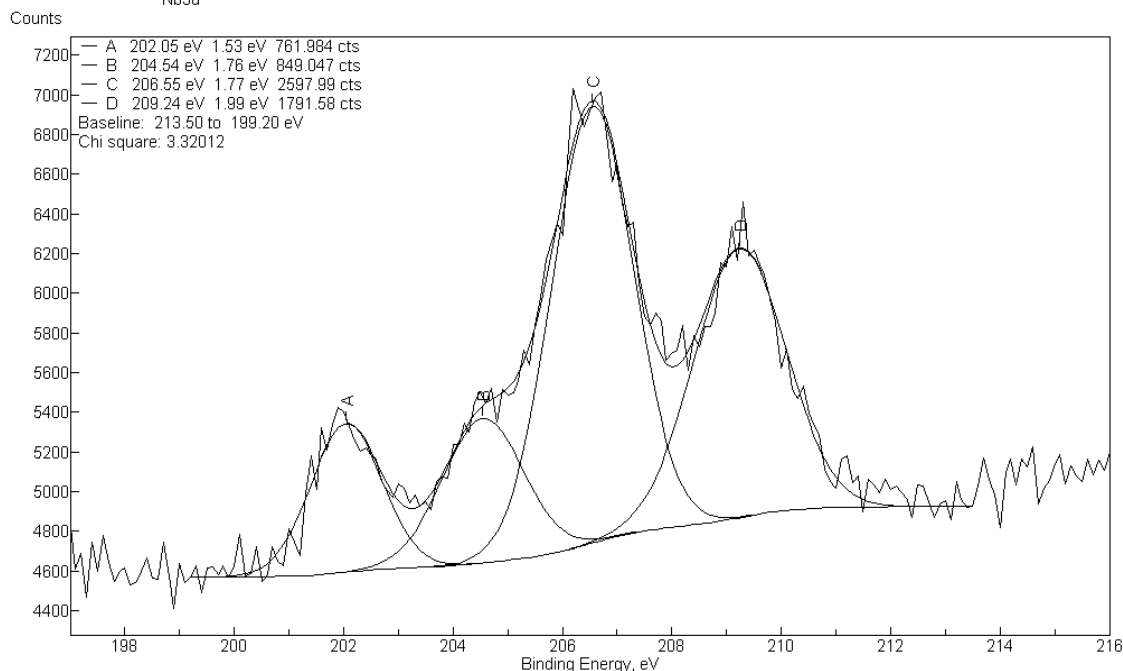


Figura 4.39. – Resultado do ensaio de XPS para a deconvolução para o elemento Nb processado a partir da mistura de pós Nb+60%wtAl

Foram identificadas quatro deconvoluções similares para o Nb em todos os revestimentos, sendo suas energias de ligação sumarizadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Energias de ligação dos revestimentos processados a partir da deposição da mistura de pós Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl.

Material depositado	Energias de ligação			
Nb+20%wtAl	202,09	204,98	206,60	209,24
Nb+40%wtAl	202,15	204,69	206,52	209,21
Nb+60%wtAl	202,05	204,54	206,55	209,24

Confrontando estes resultados com o NIST database (NIST, 2008), estas energias de ligação referem-se aos seguintes compostos:

Resultados e Discussão

Energia de Ligação	Tipo de ligação
202±1eV	Nb metálico (202,5; 202,4; 202,2; 202,26 e 201,6) NbO _x /Nb (202,3) O ₂ /Nb (202,3)
204±1eV	NbO (204,70)
206±1eV	Nb ₂ O ₅ (206,60) NbO ₂ (206,1)
209±1eV	HO ₂ Nb ₂ O ₅ (209,9)

Novamente, a grande afinidade do Nb com o Oxigênio não foi inibida pela presença do Al, mesmo em teores elevados, o que resultou na formação de uma película de óxido, detectada no ensaio de XPS.

4.4. Estabilidade a altas temperaturas

Um material para ser considerado apto a operar a elevadas temperaturas precisa atender a requisitos intrínsecos (do material) e extrínsecos (interação material/meio). Dentre os requisitos intrínsecos, estão a estabilidade química e microestrutural.

O resfriamento fora do equilíbrio, como acontece em processos de soldagem, pode acarretar em modificações no revestimento quando o mesmo é submetido a elevadas temperaturas. Para avaliar a eficiência do processamento dos revestimentos “in situ”, foi realizada a análise da estabilidade térmica comparando o revestimento obtido através da deposição da mistura de pós Nb+40%wtAl e o revestimento obtido pela deposição da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.

As figuras 4.40. e 4.41. mostram o perfil de dureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados a partir da mistura Nb+40%wtAl e da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.

Resultados e Discussão

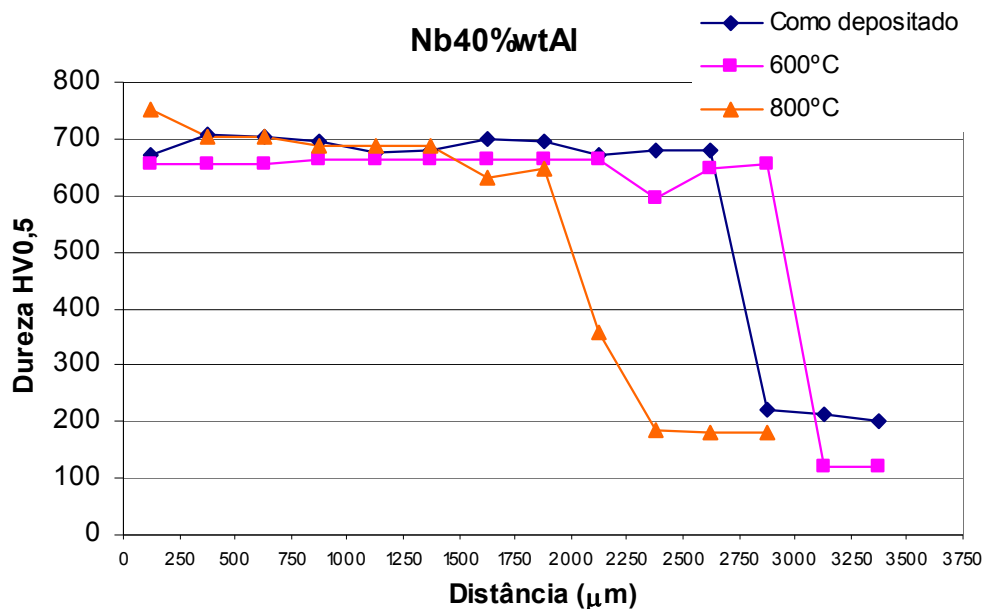


Figura 4.40.– Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h para o revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl

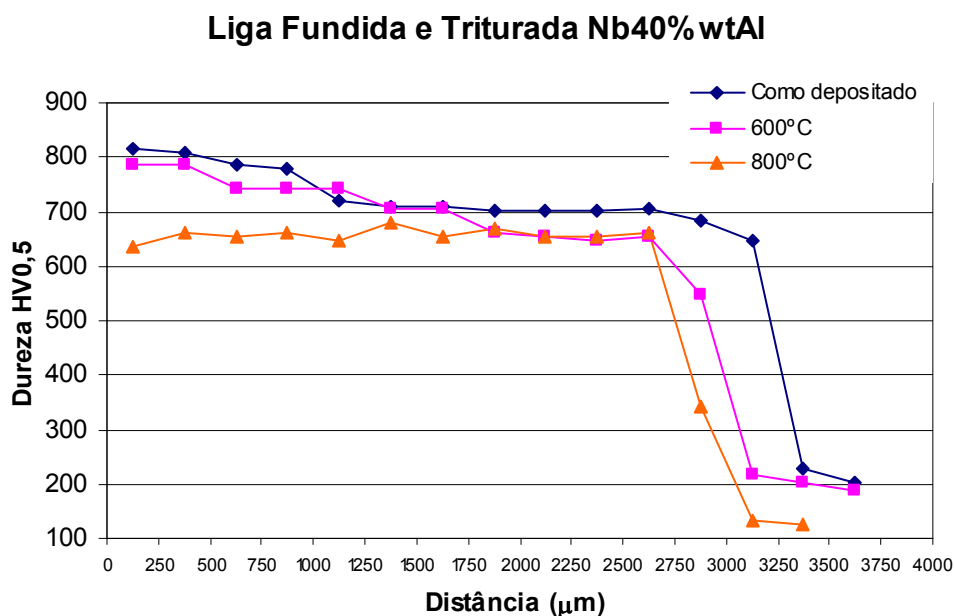


Figura 4.41.– Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com a liga fundida e triturada Nb40%wtAl

O revestimento depositado com a mistura de pós apresenta perfis uniformes antes e após a exposição às temperaturas de 600°C e 800°C, sem variações de dureza ao longo da seção transversal de 1,9mm de espessura. Os

Resultados e Discussão

revestimentos obtidos a partir da deposição da liga fundida e triturada apresentam variações em seus perfis ao longo da sua espessura (2,4mm). Os resultados de microdureza após a exposição à temperatura de 600°C apresentam a mesma região de maior dureza observada no revestimento como depositado até uma profundidade de 1250 μm , porém, com uma diminuição de dureza mais gradativa. Com o aumento da temperatura para 800°C, após 6h de exposição, não se verifica variação de dureza e um patamar médio (650HV0,5) é observado.

A tabela 4.6. mostra as médias dos valores de microdureza e seus respectivos desvio padrão obtido para cada condição, como depositado, exposto à temperatura de 600°C e exposto à temperatura de 800°C, para o revestimento processado a partir da mistura de pós e para o revestimento processado a partir da liga fundida e triturada Nb40%wtAl.

Tabela 4.6 – Médias dos valores de microdureza HV0,5 acompanhadas dos respectivos desvio padrão para o revestimento processado a partir da mistura e para o revestimento processado a partir da liga fundida e triturada de composição química Nb40%wtAl.

	Como depositado	600°C	800°C
Mistura de pós	687 \pm 12,2	652 \pm 17,5	687 \pm 35,4
Liga fundida e triturada	728 \pm 45,3	697 \pm 50,4	657 \pm 10,9

O revestimento depositado a partir da mistura de pós mostra baixas variações do desvio padrão para a condição como depositado e exposto à 600°C. A exposição à temperatura mais elevada, 800°C, mostra um aumento do desvio padrão. Para o revestimento depositado a partir da liga fundida e triturada o comportamento é exatamente o inverso: para a condição como depositado e exposto à 600°C o desvio padrão apresenta as maiores variações e para a temperatura mais elevada, 800°C, mostra uma pequena variação.

As médias de dureza do revestimento obtido pela deposição da liga fundida e triturada foram influenciadas pelo patamar de dureza mais elevado do revestimento até a profundidade de 1250 μm , atenuado quando exposto à temperatura de 600 °C e completamente eliminado a 800°C.

As figuras 4.42. e 4.43. mostram a análise microestrutural para o revestimento como depositado e para os revestimentos expostos às temperaturas

Resultados e Discussão

de 600 e 800°C após processamento com a mistura de pós Nb+40%wtAl e para a liga fundida e triturada Nb40%wtAl, e os resultados semi-quantitativos de composição química por EDS.

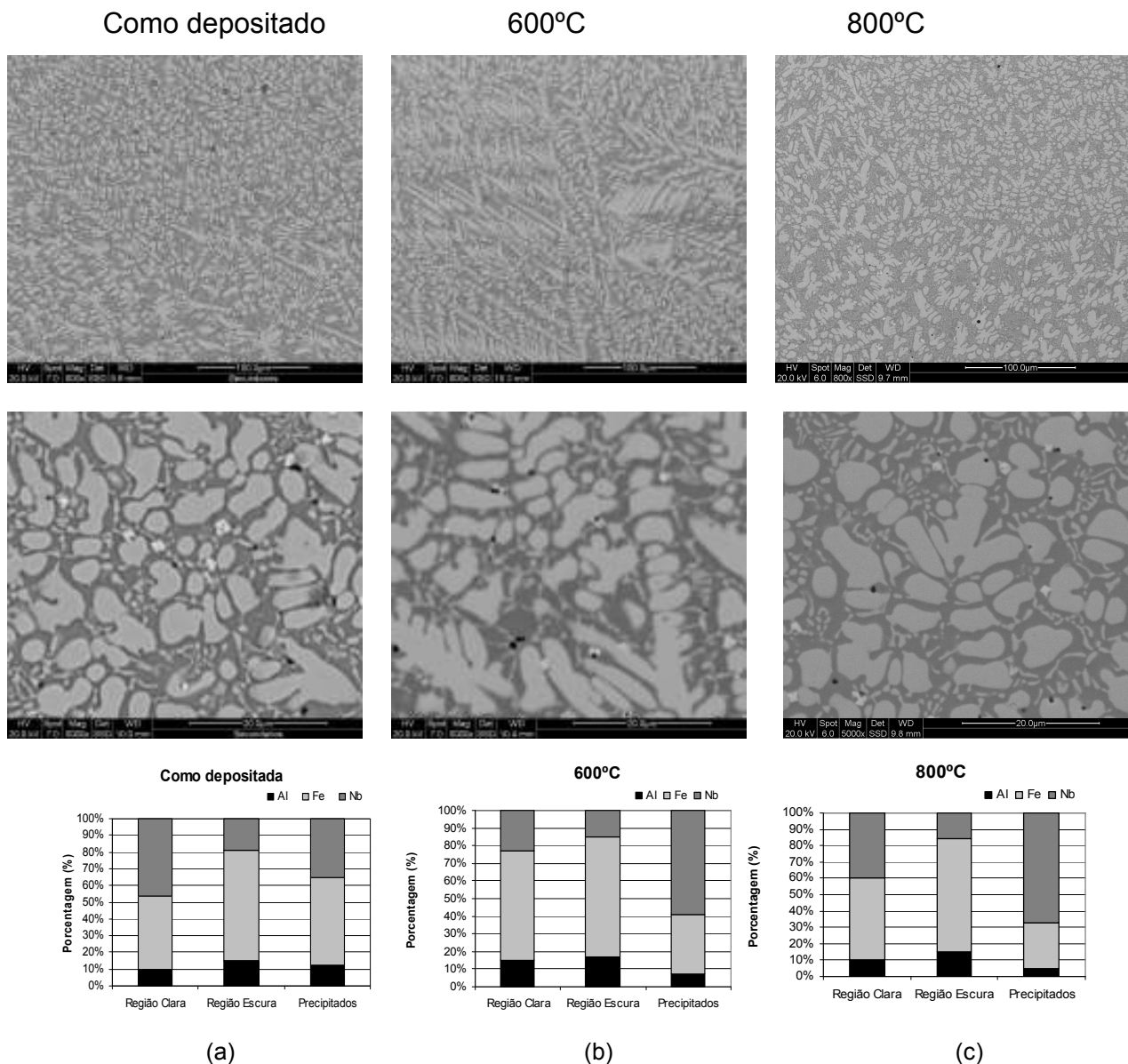


Figura 4.42.— Microestrutura da amostra (a) como depositada, e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados com a mistura de pós Nb+40%wtAl e os resultados de análise semi-quantitativa de composição química por EDS

Resultados e Discussão

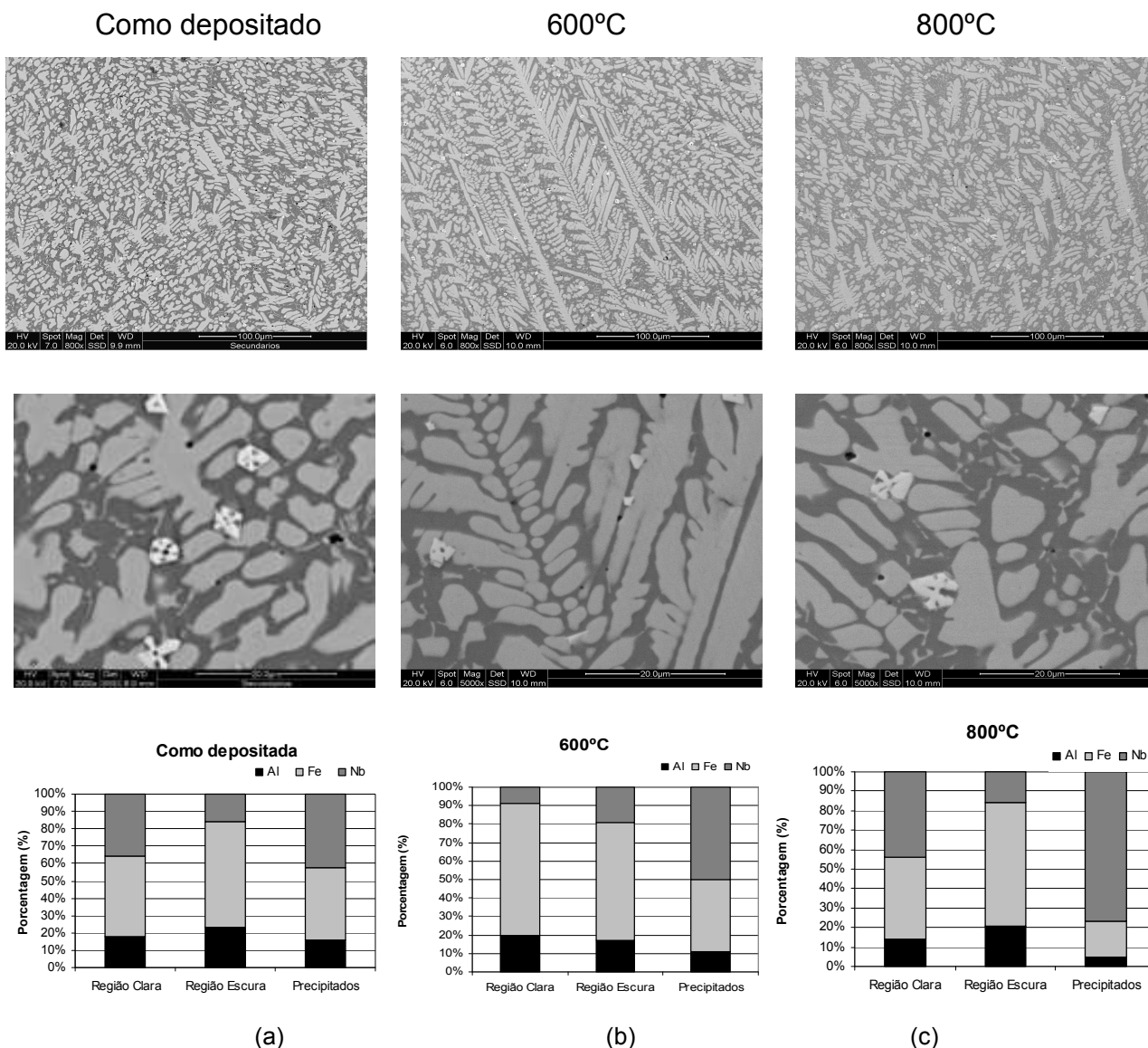


Figura 4.43.— Microestrutura da amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados com a liga fundida e triturada Nb40%wtAl e os resultados de análise semi-quantitativa de composição química por EDS

Para o revestimento processado a partir da mistura de pós, as microestruturas não apresentam variações microestruturais após a exposição à 600 e 800°C. Observa-se apenas uma pequena redução da quantidade de carbeto, evidenciando a dissolução parcial dos precipitados. Segundo os resultados semi-quantitativos de composição química, estes carbeto, de menores dimensões, são mais ricos em Nb, quando comparados aos carbeto do revestimento como depositado, proveniente das regiões dendríticas e

Resultados e Discussão

interdendríticas.

O revestimento obtido a partir da deposição da liga fundida e triturada também não apresentam variações significativas em sua microestrutura após a exposição à 600 e 800°C. Os carbeto sofrem dissolução parcial durante a exposição à 600°C e, quando a temperatura aumenta para 800°C, observa-se a precipitação, não seguindo a mesma tendência dos carbeto presentes no revestimento processado a partir da mistura de pós. Para este revestimento também se observa um enriquecimento do teor de Nb nos carbeto e a diminuição nas regiões dendrítica e interdendrítica.

A estabilidade da dureza dos revestimentos quando expostos à temperatura contrasta com variações na espessura dos revestimentos após a exposição às elevadas temperaturas, conforme mostra a tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Médias das espessuras em μm para o revestimento processado a partir da mistura e para o revestimento processado a partir da liga fundida e triturada de composição química Nb40%wtAl.

	Como depositado	600°C	800°C
Mistura de pós	2600	2800	1800
Liga fundida e triturada	3100	2600	2600

O revestimento processado a partir da mistura de pós apresentou um aumento de espessura médio de 200 μm após a exposição à 600 °C e uma redução média de 800 μm após a exposição à 800 °C. Os revestimentos processados a partir da liga fundida e triturada não é observada esta mesma tendência verificando-se uma redução média de 500 μm para ambas as temperaturas, 600 °C e 800 °C. Esta redução de espessura está associada ao grau de oxidação de cada revestimento exposto à temperatura. O maior grau de oxidação, verificado pela maior perda de espessura, dos revestimentos depositados a partir da mistura de pós pode ser associado ao maior refino desta estrutura em relação à estrutura do revestimento processado a partir da liga fundida e triturada. Admitindo-se a difusão do Oxigênio pelos contornos de fase, a estrutura mais refinada oferece maior permeabilidade aos átomos de Oxigênio.

A estrutura ordenada de longo alcance (long range order) apresenta

Resultados e Discussão

elevada resistência a altas temperaturas, conferindo ao material estabilidade térmica pode responder pela estabilidade de dureza medida nos revestimentos. A presença dos intermetálicos $(\text{Nb,Fe})\text{Al}_3$, e $(\text{Fe,Nb})\text{Al}_3$, em ambos os revestimentos, sugere a formação de revestimentos de elevada dureza e estáveis a altas temperaturas. Embora tenham ocorrido pequenas mudanças microestruturais e de composição química, os revestimentos mantiveram seus valores de dureza.

Na sequência, foi avaliado o impacto da exposição às elevadas temperaturas nos revestimentos processados com as misturas Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl.

As figuras 4.44., 4.45. e 4.46 apresentam os perfis de dureza dos revestimentos processados com as misturas Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl, respectivamente.

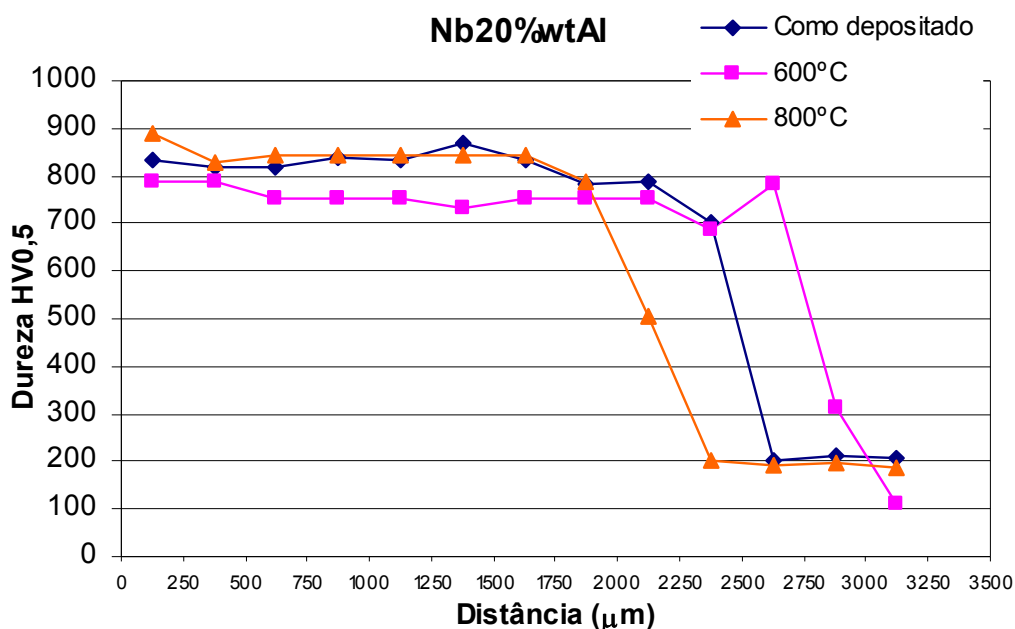


Figura 4.44 – Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h para os revestimentos processados com a mistura Nb+20%wtAl

Resultados e Discussão

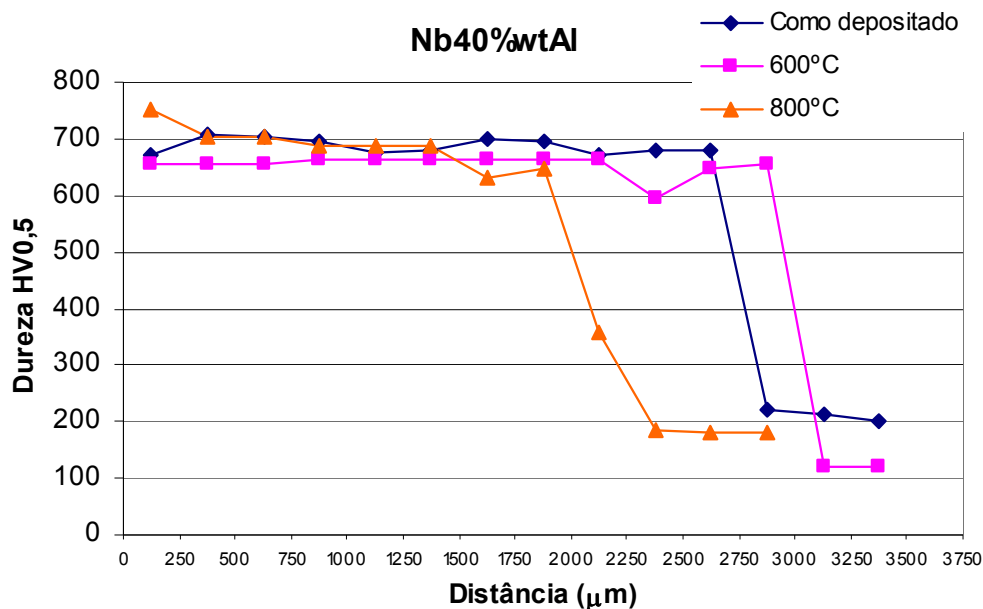


Figura 4.45.– Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h para o revestimento processado com a mistura Nb+40%wtAl (idêntica à figura 4.42)

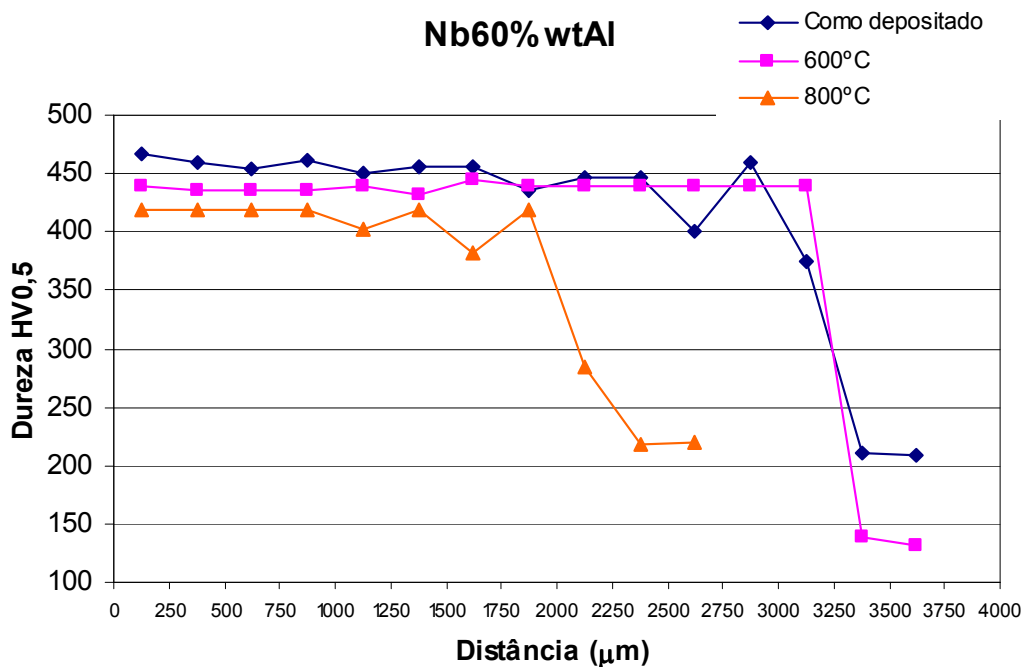


Figura 4.46.– Perfil de microdureza para a amostra como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de 600 e 800°C pelo período de 6h, para os revestimentos processados com a mistura Nb+60%wtAl

Os perfis de microdureza para o revestimento obtido com teor de Al de

Resultados e Discussão

20%wt mostra um perfil uniforme e patamares de dureza similares para a condição como depositada e exposição à 800°C. O perfil da amostra submetida à temperatura de 600°C também é uniforme, porém, apresenta um patamar inferior de dureza. O revestimento depositado com teor de 40%wtAl não apresentou nenhuma alteração em virtude da exposição às temperaturas de 600 e 800°C, mostrando que, ao longo da seção transversal, os valores de microdureza mantiveram-se uniformes e com patamares equivalentes. A maior dependência dos valores de dureza com a temperatura foi observada para o revestimento depositado com a mistura contendo 60%wtAl, que embora apresente uniformidade ao longo da seção transversal, mostra patamares de dureza que decrescem com o aumento da temperatura de exposição.

A tabela 4.8. mostra as médias dos valores de microdureza acompanhadas de seus respectivos desvios padrão para cada condição, como depositado, exposto à temperatura de 600°C e exposto à temperatura de 800°C, para os revestimentos processados a partir da deposição das misturas Nb+20%wtAl, Nb+40%wtAl e Nb+60%wtAl.

Tabela 4.8. – Médias dos valores de microdureza Vickers acompanhada do desvio padrão para cada condição, como depositado, exposto à temperatura de 600°C e exposto à temperatura de 800°C, para o revestimento processado a partir da mistura Nb20%wtAl.

	Como depositado	600°C	800°C
Nb20%wtAl	825±43,9	754±26,6	839±26,5
Nb40%wtAl	687±12,2	652±17,5	687±35,4
Nb60%wtAl	449±16,6	438±3,2	411±12,4

Os resultados mostram tendências diferentes, dependendo do teor de Al presente no revestimento. As maiores quedas de dureza ocorrem para os revestimentos com maior teor de Al, 60%wt, cuja dureza diminui com o aumento da temperatura. A microdureza do revestimento com 40%wtAl permanece inalterada para ambas as temperaturas, 600°C e 800°C, e o revestimento com 20%wt Al apresenta uma queda do patamar apenas à 600°C.

Todos os revestimentos apresentam dureza uniforme após a exposição às temperaturas de 600°C e 800°C, observada pelas pequenas variações do desvio

Resultados e Discussão

padrão .

A espessura dos revestimentos processados com 20%wtAl, 40%wtAl e 60%wtAl sofreram variação conforme mostra a tabela 4.9.

Tabela 4.9. – Médias das espessuras em μm para cada condição, como depositado, exposto à temperatura de 600°C e exposto à temperatura de 800°C, para o revestimento processado a partir das misturas contendo Nb20%wtAl, Nb40%wtAl e Nb60%wtAl.

	Como depositado	600°C	800°C
Nb20%wtAl	2400	2700	2600
Nb40%wtAl	2600	2800	1800
Nb60%wtAl	2800	3200	1800

Observa-se um aumento médio de espessura de 300 μm quando o revestimento processado com o menor teor de Al, 20%wt foi exposto à temperatura de 600°C. Quando o revestimento foi submetido à temperatura mais elevada, 800°C, ocorreu um aumento menor de espessura, 200 μm . Estas variações de espessura mostram que à 600°C ocorre uma deposição de óxido na superfície dos revestimentos e, com o aumento da temperatura, a camada de óxido se desprende.

O revestimento processado a partir da mistura de pós contendo 40%wt não seguiu esta mesma tendência, apresentando um aumento de espessura médio de 200 μm após à exposição à 600 °C e uma redução média de 800 μm após à exposição à 800 °C.

O revestimento processado com o maior teor de Al, 60%wt, apresentou aumento de 400 μm na espessura média durante a exposição à 600°C e quando a temperatura aumentou para 800°C, verificou-se uma significativa perda de espessura média (1000 μm), seguindo a mesma tendência do revestimento processados com teor de 40%wtAl.

O aumento da espessura dos revestimentos está associada à formação de óxidos que, de acordo com os resultados de XPS estão presentes nos revestimentos. Com o aumento da temperatura para 800°C estes óxidos se desprendem reduzindo a espessura dos revestimentos.

A análise das microestruturas para as três condições testadas, teores de 20, 40 e 60%wtAl, figuras 4.47., 4.48. e 4.49., respectivamente, e as análises

Resultados e Discussão

semi-quantitativas de composição química por EDS, permitem observar com maior detalhamento o efeito da temperatura sobre os revestimentos.

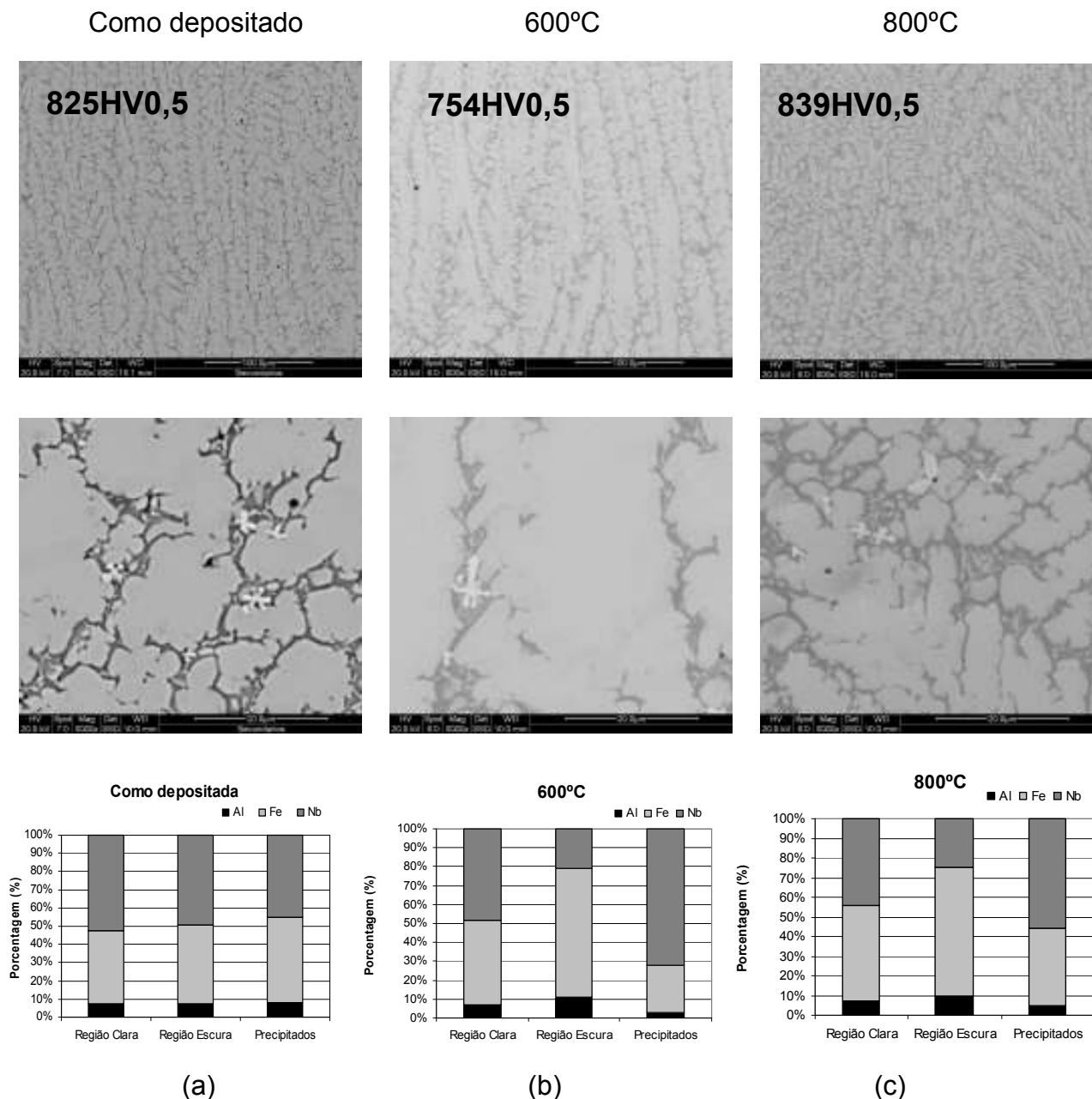


Figura 4.47.— Microestrutura para a amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com a mistura Nb+20%wtAl e as análises semi-quantitativas de composição química por EDS

Resultados e Discussão

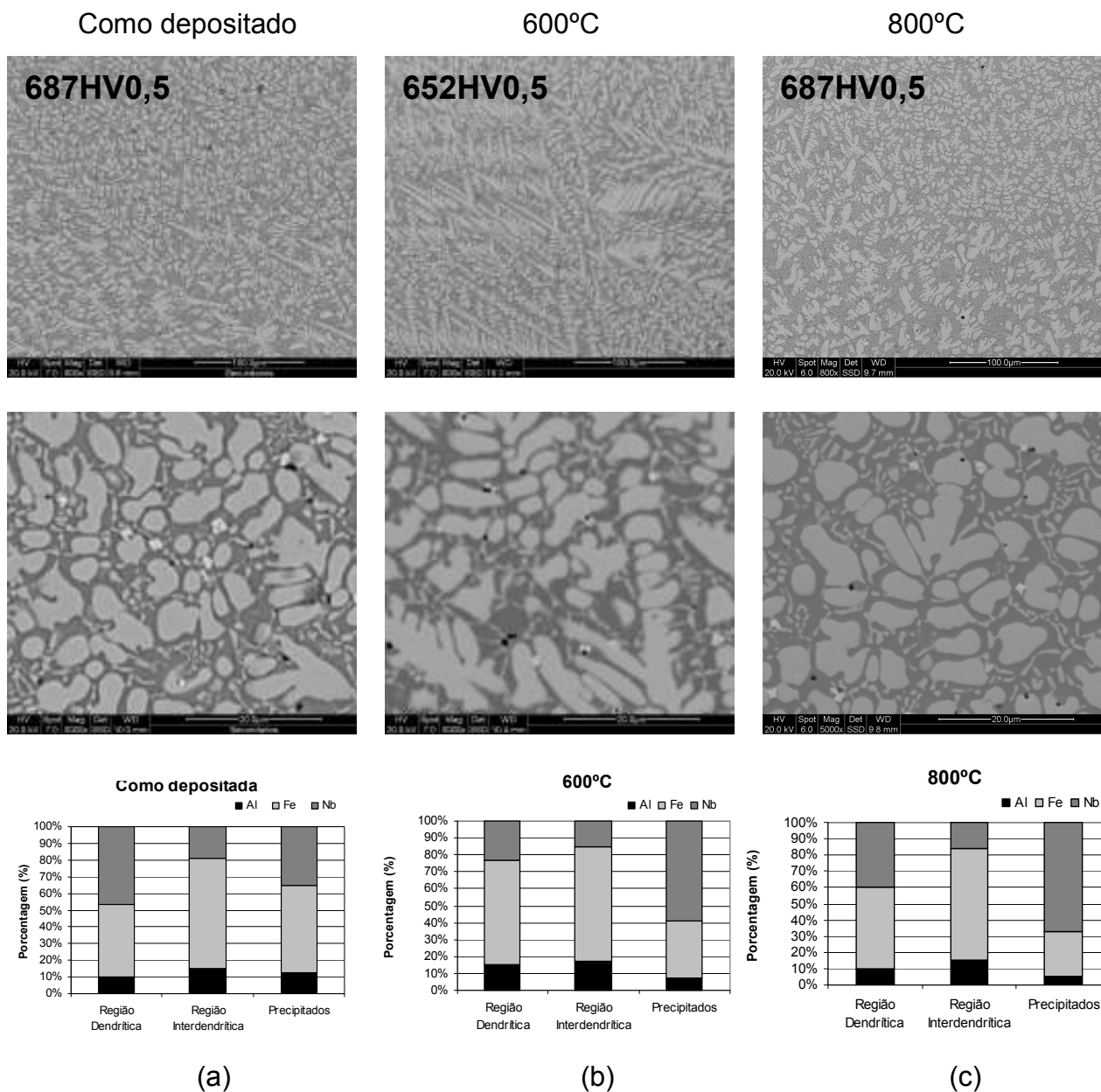


Figura 4.48.– Microestrutura para a amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com Nb+40%wtAl e as análises semi-quantitativas de composição química por EDS (idêntica à figura 4.43)

Resultados e Discussão

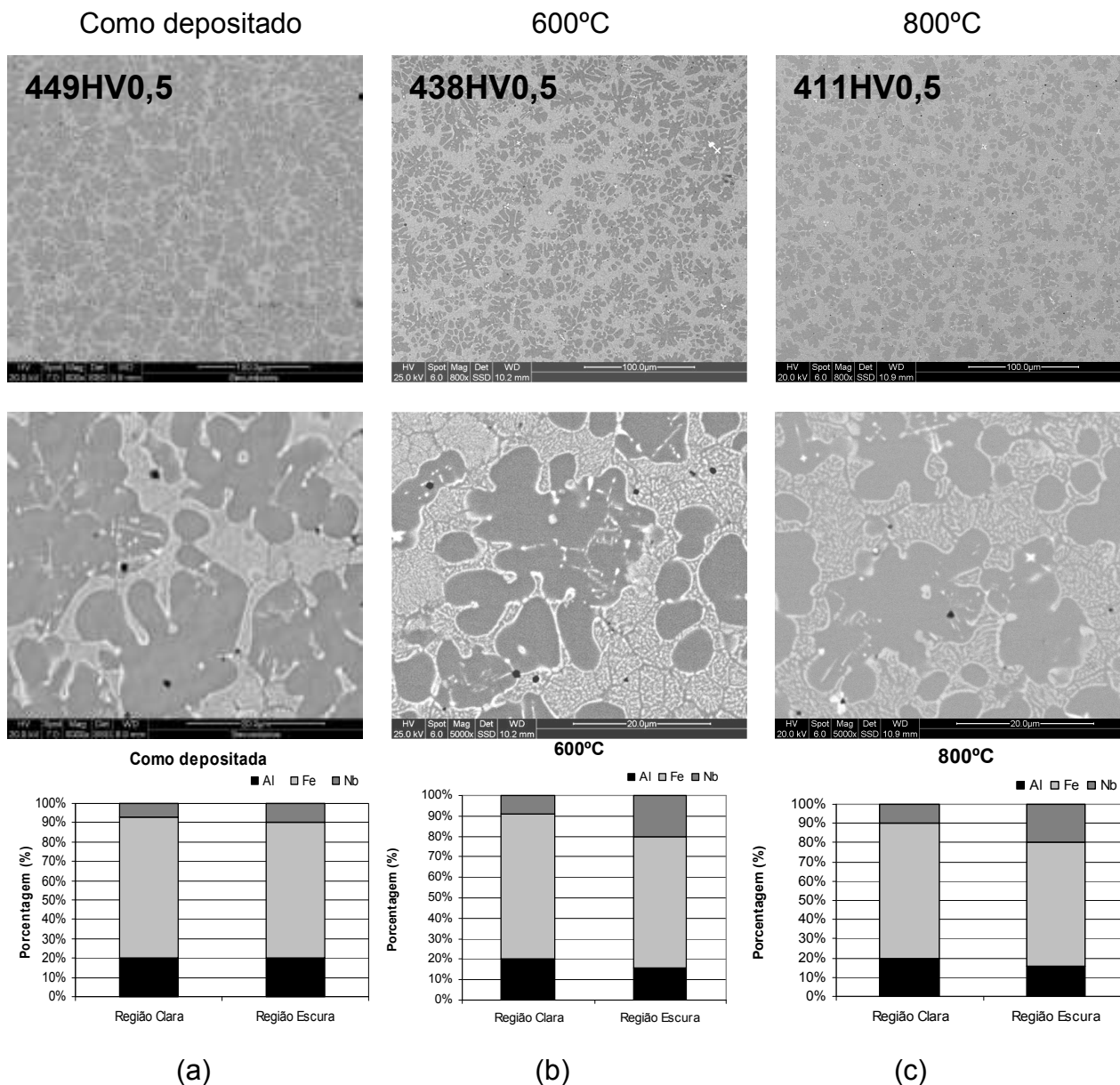


Figura 4.49.– Microestrutura para a amostra (a) como depositada e para as amostras expostas às temperaturas de (b) 600 e (c) 800°C pelo período de 6h, para o revestimento processado com Nb60+20wtAl e as análises semi-quantitativas de composição química por EDS

O revestimento de composição química Nb+20wtAl apresenta menor refino da estrutura traduzido pela redução da fração da região clara (dendrítica) e um pequeno aumento do teor de Nb nos carbeto após a exposição à temperatura de 600°C. Esta mudança microestrutural pode estar associada à difusão, justificando

Resultados e Discussão

a queda do patamar de dureza verificado nesta condição. Quando exposto à temperatura mais elevada, 800°C, o revestimento apresenta microestrutura e dureza similar a observada na condição como depositada. Nesta condição, ocorre uma diminuição dos teores de Nb nos carbeto e sua dissolução parcial em relação à amostra exposta à 600°C, sendo que este teor de Nb aproxima-se ao verificado na amostra como depositada.

Nos revestimentos processados a partir da mistura Nb+40%wtAl não se observam sinais da ação de mecanismos de difusão. A diminuição do tamanho e da quantidade de carbeto para as amostras, expostas a 600 e 800°C, mostra ter havido uma dissolução parcial dos carbeto, que apresentam maiores teores de Nb. Estas variações microestruturais e de composição química não influenciaram a microdureza, que se manteve praticamente inalterada.

O revestimento de composição química Nb+60%wtAl mostra sinais da ação de mecanismos de difusão em sua microestrutura, com um aumento da região mais clara, para as amostras expostas 600 e 800°C. Após a exposição às elevadas temperaturas, verificou-se também o aparecimento de um filme claro contornando as dendritas, de coloração escura. Os pontos brancos, associados à presença de carbeto, diminuem, sugerindo sua dissolução. Para este revestimento, as variações microestruturais e de composição mostraram ter influência na dureza, que apresentou patamares decrescentes com o aumento da temperatura de exposição.

As análises de estabilidade térmica mostraram que as alterações de microestrutura e de composição química para as diferentes regiões influenciaram de forma mais significativa os revestimentos processados com o maior teor de Al, 60%wtAl.

4.5. Diagrama Nb Fe Al

Com o intuito de avaliar como a composição química influencia na formação das fases desenvolvidas nos revestimentos, foi construído um diagrama, figura 4.50, considerando os teores de Nb, Fe e Al, medidos por EDS, para cada uma

Resultados e Discussão

das fases identificadas, em todos os revestimentos.

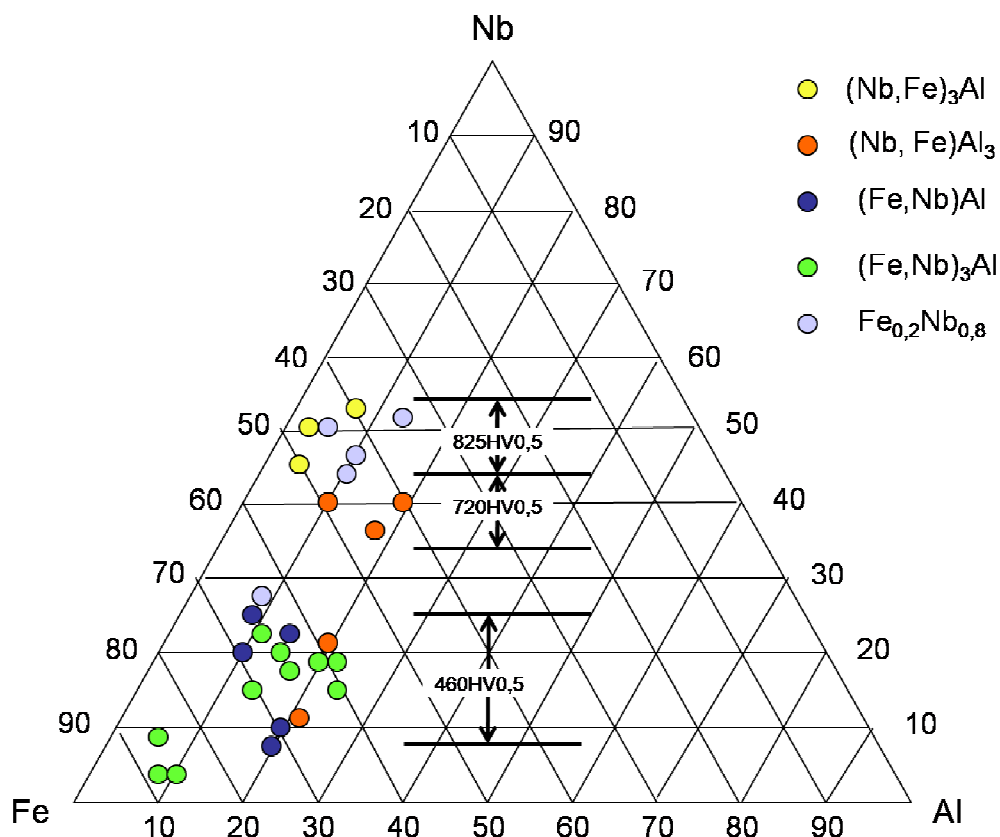


Figura 4.50. – Diagrama ternário NbFeAl, à temperatura ambiente, considerando as fases formadas antes e após a exposição às temperaturas de 600°C e 800°C, para todos os revestimentos

Em função da composição química, é possível identificar regiões mais favoráveis à formação das diferentes fases.

Observa-se uma concentração dos intermetálicos (Fe,Nb)Al e (Fe,Nb)₃Al nas regiões de altas concentrações de Ferro (acima de 75%) e concentrações de Al e Nb entre 5 e 25%. A dureza média nesta região é de 460Hv_{0,5}.

A fase Fe_{0,2}Nb_{0,8} aparece em uma ampla faixa de composições químicas, com de Al entre 35% e 65%, de Fe, que variam de 25 a 55% e de Nb, de 45 a 75% para o Fe. A faixa de dureza associada a esta fase também é bastante ampla, variando de 520 à 825 HV_{0,5}.

O composto (Nb,Fe)Al₃ também é identificado em uma larga faixa de

Resultados e Discussão

composições de Nb e Fe, que variam entre 10 e 40% e de 60 a 90%, respectivamente e para uma pequena faixa para o Alumínio, de 10 a 20%. A dureza média desta fase é de 460 à 720 HV0,5.

O intermetálico $(\text{Nb,Fe})_3\text{Al}$, aparece em faixas muito estreitas de composição química, apenas para concentrações de Al abaixo de 10%, e para teores de Nb entre 45 e 55% e de Fe entre 45 e 65%, encontrando-se na faixa de maior dureza média, 825 HV0,5.

O diagrama mostra que as fases estão concentradas em regiões específicas, o que permite uma previsão das fases que irão se formar nos revestimentos, de acordo com a composição química.

As fases apresentadas no diagrama da figura 4.50 estão de acordo com os diagramas apresentados por Raman (RAMAN, 1966) e Burnasova (BURNASHOVA, 1970). De acordo com os diagramas propostos por Ragum (RAGUM, 1987) e Bejarano (BEJARANO, 1993), estão apenas as fases ricas em Fe, $(\text{Fe,Nb})\text{Al}$, $(\text{Fe,Nb})_3\text{Al}$ e $\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}$. As fases ricas em Nb, $(\text{Nb,Fe})_3\text{Al}$ e $(\text{Nb,Fe})_3\text{Al}$ estão deslocadas no diagrama da figura 4.50 para regiões mais pobres em Al em relação aos diagramas apresentados por estes autores.

A fase $(\text{Nb,Fe})_3\text{Al}$, apresenta uma faixa bastante estreita de composição química de formação, ponto unânime entre os autores citados.

5 – Conclusões

Para as condições testadas neste trabalho, visando o estudo do desenvolvimento de revestimentos Nb-Al pela técnica de deposição por PTA, pode-se concluir:

- A técnica PTA mostrou ser eficiente no desenvolvimento de ligas “in situ”, isto é, durante o processamento de misturas de pós para a obtenção de revestimentos NbAl. A comparação entre os revestimentos como depositados processados a partir da mistura de pós de Nb e Al e da liga fundida e triturada, de mesma composição química, mostrou revestimentos com as mesmas fases e com dureza similar.
- Após a exposição à elevadas temperaturas, o revestimento processado a partir da mistura de pós contendo 40%wtAl apresentou estabilidade de dureza porém, baixa resistência à oxidação, medida pela perda de espessura. Este comportamento foi associado à maior área de contorno de fases que facilita a difusão do Oxigênio na estrutura mais refinada do revestimento processado com a mistura de pós.
- A reação exotérmica associada ao desenvolvimento de aluminetos resulta em elevados valores de diluição, fazendo com que o substrato tenha grande influência na formação e distribuição das fases presentes.
- A presença dos elementos Fe e C altera as características dos revestimentos Nb-Al. O Fe participa da formação dos intermetálicos e grandes quantidades deste elemento resultaram no aumento da tenacidade e soldabilidade dos revestimentos. A disponibilidade de C favorece a formação de carbetos, Nb_6C_5 .
- As fases desenvolvidas determinam a dureza dos revestimentos, sendo a maior dureza associada à presença da fase $(\text{Nb,Fe})_3\text{Al}$ (A15), seguida da fase $(\text{Nb,Fe})\text{Al}_3$ (DO_{22}) e a menor dureza dos revestimentos é atribuída à fase $(\text{Fe,Nb})\text{Al}$ (B2).

Conclusão

- Durante a exposição às temperaturas testadas todos os revestimentos sofreram oxidação severa.

6 – Recomendações para Trabalhos Futuros

- ✓ Estudo da energia liberada durante a reação exotérmica de formação dos intermetálicos NbAl e suas temperaturas de síntese, através de uma modelagem de balanço térmico, para analisar o grau com que esta energia contribui para o aumento da temperatura da poça de fusão.
- ✓ Caracterização de revestimentos processados com misturas Nb20%wtAl, Nb40%wtAl, Nb60%wtAl, sobre diferentes substratos ou sobre uma camada de amanteigamento para verificar de que forma o substrato irá influenciar nas fases desenvolvidas e suas distribuições.
- ✓ Comportamento dos revestimentos em presença de ambientes corrosivos (Sulfatização) para estudar a eficiência das camadas de óxido que devem ter sido formadas.
- ✓ Comportamento dos revestimentos em ambientes envolvendo desgaste a altas temperaturas.
- ✓ Estudo da estabilidade térmica para temperaturas acima de 800°C para determinar o potencial de aplicação dos revestimentos.
- ✓ Estudo relacionado ao comportamento dos revestimentos em relação à oxidação.

7 – Agradecimentos

Agradecimentos são devidos à Agência Nacional do Petróleo (ANP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) através do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-24). Agradecimentos também à toda equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies da Universidade Federal do Paraná, à Eng^aMSc. Verônica Buss Almeida pela realização dos ensaios de difração

Conclusão

por raio-X e ao Sr. Sérgio Medeiros dos Santos (Robert Bosch Ltda. Curitiba) pela realização da análise de microscopia eletrônica de varredura.

Referências Bibliográficas

8 – Referências Bibliográficas

ABRACO - <http://www.abraco.org.br/corros19.htm> em 08.03.07

ALMEIDA V. A. B., **Desenvolvimento de intermetálicos Ni/Al in-situ**, dissertação de mestrado PIPE/UFPR, 2003

ASM HANDBOOK, **Corrosion**, vol 13 ASM International, 1992

ASM HANDBOOK, **Friction, Lubrification and Quality Control**, vol 18, ASM International, 1992

ASM HANDBOOK, **Phase Diagrams**, vol 3, ASM International, 1992

ASM HANDBOOK, **Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**, Volume 02, pg 2555 – 2585, ASM International, 1992

ASM HANDBOOK, **Surface Engineering for corrosion and wear resistance**, Ed: J. R. Davis, ASM INTERNATIONAL, 2001.

ASM HANDBOOK, **Welding, Brazing and Soldering**, vol 6 ASM International, 1992

BADISCH E., KIRCHGAßNER M., **Influence of welding parameters on microstructure and wear behaviour of a typical NiCrBSi hardfacing alloy reinforced with tungsten carbide**, Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 24, P. 6016-6022, 2008

BENCHER C. D., MURUGESH L., RAO K. T. V. E RITCHIE R. O., **Phase transformations in an in situ Nb-reinforced Nb₃Al intermetallic composite**, Intermetallics Volume 4, Issue 1, Pages 23-29, 1996

Referências Bibliográficas

BEJARANO J. M. Z., **Estudo do Diagrama Ternário Ferro-Alumínio-Nióbio**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1993

BEJARANO J. M. Z., GAMA S., RIBEIRO C.A., EFFENBERG G., **Estudo do Diagrama de fase Ternário Ferro-Alumínio-Nióbio**, CONAFI-ABIFA, São Paulo, SP, 1991.

BERTHOD P., **Room temperature hardness of carbide strengthened cast alloys in relation with their carbon content and aging temperature Part 1 – Case of nickel alloys**, Materials Science and Technology, 2007

BHARATH R.R., RAMANATHAN R., SUNDARARAJAN B., SRINIVASAN P. B., **Optimization of process parameters for deposition of Stellite on X45CrSi93 steel by plasma transferred arc technique**, Materials & Design, Volume 29, Issue 9, p. 1725-173, 2008

BOURITHIS, E.; TAZEDAKIS, A.; PAPADIMITRIOU, G., **A study on the surface treatment of “Calmax” tool steel by a plasma transferred arc (PTA) process**, Journal of Materials Processing Technology, vol. 128, n 1-3, p.169-177, 2002.

BURNASHOVA V.V., RYABOV V. R., MARKIV V. Y., **Investigation of the Nb-Fe-Al and Nb-Co-Al Systems**, Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR A (8), p. 747-750, 1970

BUTA, F; SUMPTION, M.D; COLLINGS, E.W; **Phase Stability at High Temperatures in the NbAl system**, IEE Transactions on Applied Superconductivity, vol 13, no. 2, June 2003

BUZZ G.D., D'OLIVEIRA A.S.C.M., **Efeito da Adição de Cr e Nb no desenvolvimento de intermetálicos de FeAl “in-situ”, 17º. CMECMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Brazil, 2006

Referências Bibliográficas

CBMM - http://www.cbmm.com.br/portug/sources/niobium/f_niobi.htm, 09.01.07

CHIAVERINI V., **Tecnologia Mecânica**, Mc Graw Hill, 1986

CHUNG D-S., ENOKI M., KISHI T., **Microstructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layered materials**, Science and Technology of advanced materials 3, p.129-135, 2002

COLAÇO R., CARVALHO T. e VILAR, R., **Laser cladding of stellite 6 on steel substrates**, High Temperature Chemical processes, p.21-29, 1994

COLINET C., PASTUREL A., **Phase-Stability study of the Al-Nb system**, Physical Review B, volume 56, number 2, 1977

CORREIA P. e VILAR R., **Produção de revestimentos superficiais por deposição assistida por laser aplicada à recuperação de componentes mecânicos**, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, 1995

CORROSION - <http://www.corrosionsource.com> , em 09.07.07

COTRELL, A. H., **Introdução à Metalurgia**, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª. Edição, 1982.

DEUIS, R.L., YELLUP, J.M. E SUBRAMANIAN, C., **Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing**, Composites Science and Technology, vol 58, p.299-309, 1998

DING J., YANG J., QINLING B.I., JIQIANG M.A., WEIMIN L., QUNJI X., **Microstructures and Properties of FeAl-FeAlC_{0,5} Composites Prepared by SHS casting**, J. Mater, Science Technology, vol.24, no. 5, 2008

Referências Bibliográficas

D'OLIVEIRA, A. S. C. M., VILAR, R., GROWOSKI, C. F., **High Temperature behavior of plasma transferred arc and laser Co based alloys coatings**, applied Surface Science, vol.201, p.154-160, 2002

D'OLIVEIRA, A.S.C.M. E SILVÉRIO, R.B., **Revestimento de ligas de Co por PTA com alimentação de pó e arame**, II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia/MG, Abril 2003

D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; CHIQUITO, P. R.; MICCOLI, W. R., **Iron-Niobium Intermetallics Processing by Plasma Transferred Arc**, Advanced Engineering Materials, v. 8, n. 7, p. 1-10, 2006

D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; YAEDU, A. E.; SILVA, P. S. C. P., **Influence of dilution on microstructure and mechanical properties of a cobalt-based alloy deposited by Plasma Transferred Arc welding**, International Conference on Advanced Materials, their Processes and Applications. Materials week 2002, Muchen 2002, 2002.

DOLLAR A., DYMEK S., **Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically Nb₃Al-based alloyed materials**, Intermetallics 11, p.341-349, 2003

DONACHIE M.J., DONACHIE S.J., **Superalloys A Techincal Guide**, second edition, Materials Park ASM International, March 2002

DU Y., CHANG Y.A., GONG W., HUANG B., XU H., JIN Z., ZHANG F., CHEN S.S., **Thermodynamic properties of the Al-Nb-Ni system**, Intermetallics 11, p.955-1013, 2003

DYMEK S., DOLLAR M., LEONARD K., **Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb₃Al-based alloys**, Materials Science and Engineering

Referências Bibliográficas

A239-240, p.507-514, 1997

EDITAL CNPQ UNIVERSAL 2004, **Costumização de Superfícies pelo Desenvolvimento de ligas “in-situ” por PTA**, 2004

EFUNDA

http://www.efunda.com/processes/metal_processing/welding_inertgas.cfm, em 16.07.07

ESTRUTURAS CRISTALINAS, <http://cst-www.nrl.navy.mil>, 12.01.09

FOLTRAN, B. DE B., **Comparação de revestimentos de superligas à base de cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido e laser**, Dissertação de mestrado, UFPR/2000

GATTO, A.; BASSOLI, E.; FORNARI M., **Plasma transferred arc deposition of powdered high performances alloys: process parameters optimization as a function of alloy and geometrical configuration**, Surface & Coatings Technology, v 187, p.265-271, 2004

GAUTHIER V., BERNARD F., GAFFET E., VREL D., GAILHANOU M., LARPIN J.P., **Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction**, Intermetallics 10, p. 377-389, 2002

GHOSSH G., OLSON G.B., **Integrated design of Nb-based superalloys: Ab initio calculations, computational thermodynamics and kinetics, and experimental results**, Acta Materialia 55, p. 3281-3303, 2007

GRAF K., D'OLIVEIRA, A. S. C. M., **Estabilidade a Alta Temperatura de Revestimentos de Hastelloy C depositados por PTA**, Dissertação de Mestrado, UFPr, 2004

Referências Bibliográficas

GRAF, K., KUWABARA, E. Y. E D'OLIVEIRA, A. S. C. M., "**Plasma hardfacing with a Ni based alloy**", Proceedings of the International Conference Materials Week 2002 CD-Rom Muchen, Alemanha, 2002

GUSEV A.I., REMPEL A.A., MARGERL A.J., **Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric compounds** – Transition metals, carbides, Nitrides and Oxides, Springer, p. 407- 420, 2001

HÁLLEN H., LUGSCHEIDER E., AIT-MEKIDECHE A., **Plasma Transferred Arc Surfacing with High Deposition Rates**, Fourth National Thermal Spray conference, Pittsburg, PA, USA, p. 537-539 , 4-10 May 1991

HALLIDAY D., RESNICK, R. **Fundamentos de Física**. Vol. 4: Ótica e Física Moderna, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1991.

KIM, H.-J.; YOON, B.-H.; LEE, C.-H. **Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process**, Wear, vol 249, No. 10-11, p.846-852, 2001

KOU S., **Welding Metallurgy**, John Wiley & Sons, p. 257, 2002

KRATOCHVÍL P., NEUMANN H., **Welds of Fe₃Al-type alloy with hardened structure**, Intermetallics xxx, p.1–3, 2009

KURATA S., FUJII T., **Influence of the type and the amount of Carbides on Machinability of High Hardness Cold Work Die Steel**, Electric Furnace Steel, vol.74;No.2; p.75-82, 2003

KURZ W., FISHER D.J., **Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing**, Acta Metallurgica, vol. 29, n.1, pp.11-20, 1981

Referências Bibliográficas

KUWABARA, E. Y., GRAF, K. E D'OLIVEIRA, A. S. C. M., **Revestimentos de Ni reforçados por WC depositados por PTA**, II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia/MG, 2003

LEE K.M., LEE J.S., LEE D.J., KIM S.S., AHN I.S., PARK M.W., **Effect of thermal treatment on the atomic ordering of mechanically alloyed Al_3Nb** , Journal of Alloys and Compounds 313, p. 214 – 217, Agosto 2000

LUGSCHEIDER E., MORKRAMER U., AIT-MEKIDECHE A., **Advances in PTA Surfacing**, Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburg, PA, USA, p. 529-535, 1991

LUGSCHEIDER, E. E OBERLANDER, B. C., **Surface Modification technologies**, V, Ed: TS Sudarshan e J. F. Braza, p.383, 1992

MATTHEWS, A., ARTLEY, R. J. AND HOLIDAY P., **Materials world**, v.6, p.346, 1998

MEETHAM, G.W., A rational return to stone age,, Proceedings of the International Conference on PM Aerospace Materials, Lucerne, Switzlerand, November 2-4, 1987

MESCHEL S.V., KLEPPA O.J., **Standard enthalpies of formation of 5d Aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry**, Journal off Alloys and Compounds, vol 191, p. 75-81, 1993

MITSUI H., HABAZAKI H., ASAMI K., HASHIMOTO K., MROWEC S., **The sulfidation and oxidation behavior of Sputter-deposited amorphous Al-Nb alloys at high temperatures**, Corrosion Science, vol.38, no. 9, p. 1431-1447, 1996

Referências Bibliográficas

MOULDER J.F., STICKE W.F., SOBOL P.E., BOMBEN K.D., **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, Ed. Jill Chastain e Roger C King Jr., 1995

NAP-EDU - **Accelerated Aging of Materials and Structures: The Effects of Long-Term Elevated-Temperature Exposure**,
www.nap.edu/openbook/htmt/29html, p.17-44, 1996

NCR -NATIONAL RESEARCH COUNCIL, **Intermetallic Alloy development – A program evaluation**, National Materials Advisory board, National Academic press, Washington, DC USA, 1997

NIST – <http://www.nist.gov/srd/online.htm> 14.01.09

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL , COMMITTEE OF COATINGS FOR HIGH-TEMPERATURE STRUCTURAL MATERIALS, NATIONAL MATERIALS ADVISORY BOARD, COMMISSION ENGINEERING AND TECHNICAL SYSTEMS, **Coatings for High-Temperature Structural Materials – Trends and Opportunities**, National Academy Press, Washington D.C., 1996, pg 15 – 17, 1996

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL, **Future R&D Environments** – A report for the National Institute of Standards and Technology, Division of Engineering and Physical Sciences, National Academic Press, Washington, DC, USA, 2002

NRC - NATIONAL RESEARCH COUNCIL, **Materials Technologies for the process industries of the future: Management strategies and research opportunities**, National Academy of Sciences, National Academic Press, Washington, D.C., USA, 2000

PALM M., **Phase Equilibria in the Fe corner of Fe-Al-Nb system between 800**

Referências Bibliográficas

and **1150°C**, Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016/j.jallcom.20008.07.036, 2008

PENTEADO J.C., NEGRÃO C. O. R, ROSSI L. F. S., **Modelagem de Regeneradores em Leito Fluidizado de Unidades de FCC**, 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, Junho 2003

PETROBRAS - <http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/adspetrobras.html> em 08.10.08

PETZOW G., **Metallographic Etching**, Max Plank Institute of Metals research, 1978

PLASMATEAM - <http://plasmateam.com> , em 10.01.07

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.; **Phase Transformations in metals and Alloys**; Alden Press, Oxford; 1981

RAGHAVAN V., **Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys**, vol 3 ASM International, p. 3-6, 1987

RAGHU D., WU J.B.C., **Recent Developments in Wear and Corrosion-Resistant Alloys for Oil Industry**, Materials Performance, vol.36, no. 11, p.27-36, 1997

RAMAN A., **X-Ray Investigations in some T-T⁵ – Al Systems** Z.Metall kd. 57 (7), p. 534-540, 1966

RESHETNYAK H.e KÜBARSEPP J., **Structure Sensivity of Wear Resistance of Hardmetals**, Journal of refractory Metals & Hard Metals 15, p. 89-98, 1996

Referências Bibliográficas

ROBERT M. H., URTIGA FILHO S. L.; **Mechanical properties of Al-NbAl₃ in situ composites**, Journal of materials processing technology, vol. 64, n^o 1-3, p.335-341, 1997

SHILO I., FRANZEN H.F., SCHIFFMAN R.A., Journal of Eletrochemical Soc. 129, p.1608, 1982

SILICON VALLEY -

<http://www.geocities.com/SiliconValley/Campus/8262/htdocs/steels/1045.html> , em 02.02.07

SLUD R., D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; VILAR, R.;**Soldagem de Superfícies por Laser e a Importância do substrato**; XXVI Congresso Nacional de soldagem, Curitiba; CD-ROM, 2000

SOLOMON H.D., **Fundamentals of Weld Solidification**, General Eletric Company, ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol.6, 10th Edition, ASM Metals Park, Ohio, 1993

SRITHARAN T., MURALI S., **Synthesis of ternary intermetallics by exothermic reaction**, Journal of Materials Processing Technology 113, p.469-473, 2001

STEEN W. M., **Laser Material Processing**, Springer-Verlag, 1991

STELLITE - www.stellite.com , 10.01.07

STEPIEN K., KUPKA M., **Effect of hydrogen on room-temperature hardness of B2 FeAl alloys**, Scripta Materialia 59, p. 999–1001, 2008

STOLOFF N.S, SIMS C.T, **Superalloys II**, Alternative materials, p.519-547, Sims C.T., Stoloff N.S. and Hagel W.C., eds. New York, John Willey & Sons, 1986

Referências Bibliográficas

STRINGER J., VISWANATHAN R., **Gas Turbine hot section materials and coatings in electric utility applications**, Proceedings IOF ASM 1993 Materials Congress Materials Week 93, Pittsburgh, Pennsylvania, Materials Park, Ohio: ASM International, October 17-21, 1993

SUCHENTRUNK R., STAUDIGL G., JONKE D., FUESSER H.J., **Industrial Applications for Plasma Processes – Exemples and Trends**, Surface and Coatings Technology 97 p 1-9, 1997

SUNDAR R.S., KUTTY T.R.G., SASTRY D.H., **Hot hardness and creep of Fe₃Al based alloys**, Intermetallics 8, p. 427-437, 2000

TABELA - http://dl.clackamas.cc.or.us/ch104-07/atomic_size.htm, 23.12.08
treatment of “Calmax” tool steel by a plasma transferred arc (PTA) process, Journal of Materials Processing Technology, vol. 128, n 1-3, p.169-177, 2002.

TSUCHIDA T. e AZUMA Y., **Synthesis of niobium carbide and nitride in air from mechanically activated Nb–C powder mixtures**, Journal of Materials Chemistry, 7(11), 2265–2268, 1997

VAN VLACK L.H., Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Campus, 1984

WAINER E., BRANDI S.D., MELLO F.D.H., **Soldagem- Processos e Metalurgia**; p.371-386; 1995

WU W., WU L.T., **The Wear Behavir Between Hardfacing Materials**, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A, p.3639-3648, 1996

YAEDU A. E.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; **Co Based Alloy PTA Hardfacing with Different Dilution Levels**, Materials Science and Technology, United Kingdom; v.21; no. 4; p. 459-466; 2005

Referências Bibliográficas

YAEDU, A.E., D'OLIVEIRA, A.S.C.M., **Cobalt based alloy PTA hardfacing on different substrate steels**, Materials Science and Technology, vol 21 n°4, 2005.

YOO D-J., HWANG S-M., LEE S-M., **Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders**, Journal of Materials Letters 19, p. 1327-1329, 2000

ZHIJUN Z., YONG D., LIJUN Z., CHEN H., HONGHUI X., CHENGYING T., **Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system**, Journal of Alloys and Compounds 460, p.632-638, 2008